Izvest. Akad. Nauk S.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

Otdel. Khim. Nauk

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

No. 8

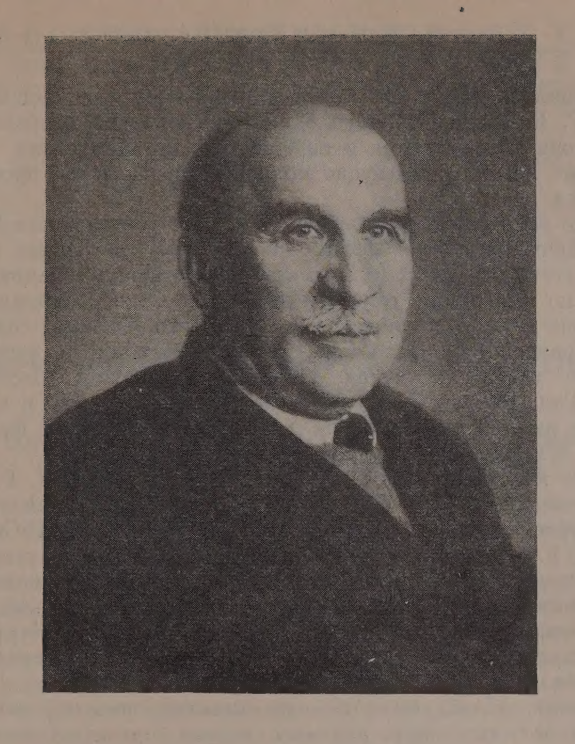
АВГУСТ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1957

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Подписано к печати 23. VIII. 1957 г. Т-07853 Формат бумаги $70 \times 108^1/_{16}$
Бум. л. 4 Печ. л. 10,96 Уч.-изд. л. 12,3 Тираж 3700 экз. Зак. 1691

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10



ГЕОРГИЙ ГРИГОРЬЕВИЧ УРАЗОВ

(*некролог*)

27 апреля 1957 г. скончался выдающийся химик и металлург академик Георгий Григорьевич Уразов.

Г. Г. Уразов являлся руководителем широко известной советской научной школы физико-химического анализа, созданной академиком Н. С. Курнаковым. Объединяя вокруг себя многие десятки исследователей, Г. Г. Уразов творчески развивал как теорию и экспериментальную методику физико-химического анализа, так и его многообразные приложения к познанию природы металлических сплавов, соляных систем, минералов и других объектов, имеющих первостепенное научное и промышленное значение.

После окончания Петроградского (ныне Ленинградского) политехнического института в 1909 г. Г. Г. Уразов, наряду с педагогической деятельностью, ведет под руководством Н. С. Курнакова научно-исследовательскую работу вначале в политехническом институте, а затем в созданном в 1918 г. Институте физико-химического анализа Академии наук СССР. В 1939 г. Г. Г. Уразов был избран членом-корреспондентом АН СССР, а в 1946 г. — академиком.

Г. Г. Уразовым опубликовано свыше 180 научных трудов в области исследования металлических сплавов, сульфидов, хлоридов, металлических руд и способов их переработки, водно-солевых равновесий и природных солей. Всем известны классические работы Г. Г. Уразова и его учеников по исследованию и переработке бокситовых руд, имевшие большое значение для создания отечественной алюминиевой промышленности. Исследования Г. Г. Уразова по выяснению физико-химической природы сплавов алюминия с магнием, медью, кремнием и другими

металлами явились научной основой для производства сплавов высокой прочности. Г. Г. Уразов являлся одним из пионеров разработки и применения метода хлорирования и переработки металлических руд, содержащих редкие металлы, имеющие широкие перспективы промышленного использования.

В течение всей своей многолетней научной деятельности Г. Г. Уразов уделял большое внимание физико-химическому изучению минерально-солевых богатств страны и их промышленному использованию; он проводил работы по выяснению генезиса калийных солей Соликамска, исследовал буровые воды и соляные озера Северного Кавказа, соляные месторождения Прикаспия и Поволжья. Особое внимание в последние годы Г. Г. Уразов уделял изучению крупнейшего соляного бассейна залива Кара-Богаз-Гол. Работы Г. Г. Уразова и его учеников в этом направлении имели важное значение для создания отечественной йодно-бромной калийной и сульфатной промышленности.

В течение многих лет, после смерти Н. С. Курнакова, Г. Г. Уразов являлся руководителем Отдела физико-химического анализа Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР. Много внимания Г. Г. Уразов уделял также подготовке научных кадров химиков и металлургов, будучи ряд лет зав. кафедрой технологии тонких неорганических продуктов в Московском институте тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова и зав. кафердой металлургии тяжелых цветных металлов в Московском институте цветных металлов и золота им. М. И. Калинина.

За выдающиеся заслуги в области развития советской химии, цветной металлургии и подготовку научных кадров правительство наградило Г. Г. Уразова двумя орденами Ленина, орденом Трудового Красного Знамени, орденом Красной Звезды, орденом Знак Почета и медалями.

Светлая память об этом выдающемся ученом и отзывчивом человеке навсегда сохранится в памяти советских химиков и металлургов.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

Ю. М. КЕССЛЕР

О ФОРМЕ КРИВЫХ ЛИКВИДУСА ДВОЙНЫХ СИСТЕМ

СООБЩЕНИЕ 1. СИСТЕМЫ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА С НЕДИССОЦИИРУЮЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ

Вопрос о факторах, определяющих форму кривых ликвидуса в простых системах, представляет определенный теоретический и практический интерес. Впервые, по-видимому, этот вопрос рассматривался Ван-Лааром, на что имеется указание в монографии Розебома [1] без соответствующей литературной ссылки. Сам Розебом ограничился графическим изображением кривых ликвидуса, задаваясь различными значениями энтропии плавления компонентов [1]. В последующие годы этот вопрос неоднократно рассматривался различными авторами [2—5]. Однако во всех перечисленных работах исследовалась форма кривых ликвидуса только для идеальных систем, причем теплота плавления компонентов принималась не зависящей от температуры.

В настоящей работе вопрос о форме кривых ликвидуса рассмотрен для идеальных систем, считая теплоту плавления компонентов функцией температуры, и для реальных систем эвтектического типа.

1. Идеальные системы

а) Теплота плавления компонентов не зависит от температуры, $\Delta H_i \neq f(T)$. Так как для реальных систем математически более простое выражение получается для $\frac{d^2N_i}{dT^2}$*, где N_i — мольная доля, то с целью единообразия мы находили эту же производную, а не $\frac{d^2T}{dN_i^2}$, как в [1—5], и для идеальных систем. Общим путем для ее нахождения является дифференцирование по температуре термодинамического соотношения

$$\frac{d\ln N_i}{dT} = \frac{\Delta H_i}{RT^2}; \tag{1}$$

получим

$$\frac{d^2N_i}{dT^2} = \frac{N_i\,\Delta H_i\left(\frac{\Delta H_i}{T} - 2R\right)}{R^2T^3}. \tag{2}$$

---

* Здесь и в дальнейшем дифференцирование выполняется при $P = \text{const}$, и для упрощения записи мы пишем

$$\frac{d^nN_i}{dT^n} \text{ и } \frac{d^na_i}{dT^n} \text{ вместо } \left(\frac{\partial^nN_i}{\partial T^n}\right)_p \text{ и } \left(\frac{\partial^na_i}{\partial T^n}\right)_p.$$

Подстановкой в уравнение (2) T из уравнения Шредера-Ле-Шателье

$$\ln N_i = \frac{\Delta H_i}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T}\right), \tag{3}$$

где T_i — температура плавления i-го компонента, получим уравнение

$$\frac{d^2N_i}{dT^2} = \frac{N_i(\Delta H_i - RT_i \ln N_i)^3}{\Delta H_i^2 \cdot R^2 \cdot T_i^3}\left(\frac{\Delta H_i}{T_i} - R\ln N_i - 2R\right), \tag{4}$$

которое может быть получено и непосредственно двукратным дифференцированием уравнения (3) по температуре. Уравнение для $\frac{d^2T}{dN^2}$, аналогичное уравнению (4) в смысле абсолютной величины члена $2R - \frac{\Delta H_i}{T_i} + R\ln N_i$, определяющего знак второй производной, наиболее полно проанализировано Аносовым [5]; этот знак зависит от соотношения

$$\frac{\Delta H_i}{T_i} - R\ln N_i \gtreqless 2R. \tag{5}$$

Отметим дополнительно, что так как

$$(\Delta S_i)_{\text{см}} = -R\ln N_i, \tag{6}$$

где $(\Delta S_i)_{\text{см}}$ — изменение энтропии при переходе i-го компонента из чистой жидкости в раствор, а

$$\frac{\Delta H_i}{T_i} = (\Delta S_i)_{\text{пл}}, \tag{7}$$

то

$$(\Delta S_i)_{\text{пл}} + (\Delta S_i)_{\text{см}} = \Delta S_i \gtreqless 2R, \tag{8}$$

т. е. при $\Delta H_i \neq f(T)$, форма кривых ликвидуса двойных идеальных систем зависит только от величины изменения энтропии, связанного с переходом i-го компонента из кристаллического состояния в раствор. Этот же результат вытекает непосредственно из уравнения (2), которое может быть записано в виде

$$\frac{d^2N_i}{dT^2} = \frac{N_i\,\Delta H_i\,(\Delta S_i - 2R)}{R^2T^3}. \tag{9}$$

б) Теплота плавления компонентов зависит от температуры, $\Delta H_i = f(T)$. В этом случае

$$\frac{d^2N_i}{dT^2} = \frac{N_i\,\Delta H_i\left(\frac{R\Delta C_p}{\Delta S_i} + \Delta S_i - 2R\right)}{R^2T^3}, \tag{10}$$

и знак второй производной определяется соотношением

$$\frac{R\Delta C_p}{\Delta S_i} + \Delta S_i \gtreqless 2R, \tag{11}$$

где $\Delta C_p = (C_p)_i^{\text{ж}} - (C_p)_i^{\text{тв}}$. Легко видеть, что 1) $R\,\Delta C_p/\Delta S_i$ и ΔS_i являются величинами одного порядка; 2) может иметь место $\Delta C_p > 0$ и $\Delta C_p < 0$; при $\Delta C_p = 0$ уравнение (10) переходит в (9); 3) роль члена $R\,\Delta C_p/\Delta S_i$ тем больше, чем ниже ΔS_i. Пренебрежение им, т. е. принятие независимости ΔH_i от температуры, недопустимо при анализе формы кривых ликвидуса, так как приводит к неверным теоретическим и практическим выводам. Так, анализируя свое уравнение, полученное в предположении $\Delta H_i \neq f(T)$, на основании того, что величина $(\Delta S_i)_{\text{пл}}$ —

$-R \ln N_i - 2R$ не может быть ни при каких условиях равной нулю в интервале концентраций, а следовательно не может быть равной нулю в интервале концентраций и вторая производная $\frac{d^2T}{dN_i^2}$, Аносов [5] приходит к выводу, что прямолинейность ветви ликвидуса в двойной системе с эвтектикой указывает на неидеальность системы. Этот вывод, однако верен только при $\Delta H_i \neq f(T)$ и не может быть распространен, как это делает автор, на идеальные системы, в которых $\Delta H_i = f(T)$. Действительно, так как

$$(\Delta S_i)_{\text{пл}}^T = (\Delta S_i)_{\text{пл}} - \int_T^{T_i} \Delta C_p \, d \ln T, \tag{12}$$

где $(\Delta S_i)_{\text{пл}}^T$ — изменение энтропии при плавлении i-го компонента при температуре $T < T_i$ в переохлажденную жидкость и, учитывая уравнения (6) и (8), а также зависимость теплоемкости от температуры, уравнение (11) запишется в развернутом виде так:

$$R \frac{f(T)}{(\Delta S_i)_{\text{пл}} - \int_T^{T_i} \Delta C_p \, d \ln T - R \ln N_i} + (\Delta S_i)_{\text{пл}} - \int_T^{T_i} \Delta C_p \, d \ln T - R \ln N_i \gtreqless 2R. \tag{13}$$

Как видно из уравнения (13), обозначив левую часть этого неравенства — равенства через A, на протяжении значительного интервала концентраций может соблюдаться $A \approx 2R$, в результате чего ветвь ликвидуса, построенная в обычном масштабе, будет практически прямой линией. Например для сероводорода при $T = T_i = 187{,}63°$ $A = 4{,}07$, а при $T = 140°$ К, считая $\Delta C_p \neq f(T)$, $A = 3{,}997$ (данные для $(\Delta S_i)_{\text{пл}}$, T_i и ΔC_p взяты из таблиц [6]), что отвечает изменению N_i на 17 мол. %. Этот пример достаточно хорошо иллюстрирует принципиальную возможность соблюдения равенства $\frac{d^2N_i}{dT^2} = 0$ в значительном интервале концентраций.

В ряде случаев допущение $\Delta H_i \neq f(T)$, принятое в цитированных работах [1—5], приводит к знаку второй производной, противоположному тому, который она имеет в действительности. Это иллюстрируется табл. 1, в которой приведены значения $(\Delta S_i)_{\text{пл}}$, $\frac{R\Delta C_p}{(\Delta S_i)_{\text{пл}}}$, ΔC_p и $A = \frac{R\Delta C_p}{(\Delta S_i)_{\text{пл}}} + (\Delta S_i)_{\text{пл}}$ при $T = T_i$ для нескольких весьма различных ве-

Таблица 1

Вещество	(ΔS_i) пл в э. е.	ΔC_p в *кал/мол·град*	$\frac{R\Delta C_p}{(\Delta S)\ \text{пл}}$	A	Знак $\frac{d^2N_i}{dT^2}$ по [1—5]	Знак $\frac{d^2N_i}{dT^2}$ по (10)	Литературные источники
Селен	2,64	2,2	1,65	4,29	—	+	[6]
Сера	0,75	1,6	4,24	4,99	—	+	[6]
Хлористое серебро	4,36	—2,31	—1,05	3,31	+	—	[6]
Четыреххлористый углерод	1,88	2,7	2,85	4,73	—	+	[7]
Гексафторэтан	3,71	1,78	0,95	4,66	—	+	[6]
Дейтерий	2,5	2,2	1,75	4,25	—	+	[6]
Неон	3,26	2,42	1,47	4,73	—	+	[6]

ществ; в последней графе даны ссылки на источники, из которых заимствованы значения $(\Delta S_i)_{\text{пл}}$ и ΔC_p.

Таким образом, пренебрежение зависимостью теплоты плавления от температуры ведет к ошибочным выводам, связанным не с пренебрежением изменениями ΔH_i с температурой по сравнению с величиной самой ΔH_i, а с пренебрежением важным членом, входящим в выражение, определяющее знак и, в значительной мере, абсолютную величину второй производной. При $\Delta H_i = f(T)$ форма кривых ликвидуса двойных идеальных систем зависит не только от изменения энтропии при растворении твердого тела, но и от отношения изменения теплоемкости при растворении к изменению энтропии.

2. Реальные системы

Для реальных систем уравнение (1) переходит в

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = \frac{\Delta \overline{H}_i}{RT^2}, \tag{14}$$

где a_i — активность i-го компонента в растворе, отнесенная к чистой жидкости как стандартному состоянию; $\Delta \overline{H}_i$ — последняя теплота растворения, т. е. дифференциальная теплота растворения в растворе, насыщенном по отношению к i-му компоненту, тогда

$$\frac{d^2 a_i}{dT^2} = \frac{a_i \Delta \overline{H}_i \left[\frac{R \Delta \overline{C}_p}{\Delta \overline{S}_i} + \frac{RT}{\Delta \overline{H}_i} \left(\frac{\partial \Delta \overline{H}_i}{\partial N_i} \right) \frac{dN_i}{dT} + \Delta \overline{S}_i - 2R \right]}{R^2 T^3}, \tag{15}$$

так как $\Delta \overline{H}_i = f(T, N_i)$. По-прежнему $\Delta \overline{C}_p = (\overline{C}_p)_i^{\text{ж}} - (C_p)_i^{\text{тв}}$ и $\Delta \overline{S}_i = \frac{\Delta \overline{H}_i}{T}$. Для суждения на основании уравнения (15) о форме кривых ликвидуса надо перейти от $\frac{d^2 a_i}{dT^2}$ к $\frac{d^2 N_i}{dT^2}$. Это можно сделать на основании зависимости

$$a_i = \gamma_i N_i = f(T, N_i), \tag{16}$$

где γ_i — коэффициент активности, отсюда

$$da_i = \left[\frac{\partial (\gamma_i N_i)}{\partial T} \right]_{N_i} dT + \left[\frac{\partial (\gamma_i N_i)}{\partial N_i} \right]_T dN_i; \tag{17}$$

и

$$\frac{d^2 a_i}{dT^2} = 2 \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_{N_i} \frac{dN_i}{dT} + 2 \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i} \right)_T \cdot \left(\frac{dN_i}{dT} \right)^2 + N_i \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial T^2} \right)_{N_i} + N_i \left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial N_i^2} \right)_T \cdot \left(\frac{dN_i}{dT} \right)^2 + \left[N_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i} \right)_T + \gamma_i \right] \frac{d^2 N_i}{dT^2}. \tag{18}$$

Подставив уравнение (8) в (15), получим, обозначив правую часть уравнения (15) через B,

$$\frac{d^2 N_i}{dT^2} = \frac{B}{N_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i} \right)_T + \gamma_i} - \frac{2 \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T} \right)_{N_i} \frac{dN_i}{dT} + 2 \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i} \right)_T \left(\frac{dN_i}{dT} \right)^2}{N_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i} \right)_T + \gamma_i} - \frac{N_i \left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial T^2} \right)_{N_i} + N_i \left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial N_i^2} \right)_T \left(\frac{dN_i}{dT} \right)^2}{N_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i} \right)_T + \gamma^i}. \tag{19}$$

Для того, чтобы уравнение (19) могло служить для практических целей, необходимо оценить знаки и порядок величин входящих в него членов.

а) Оценка знаков членов уравнения (19)

1) Очевидно $B \gtreqless 0$.

2) Вид функции $\gamma_i = f(T, N_i)$ неизвестен, как и вид функций $\gamma_i = f(T)$ при $N_i = \text{const}$ и $\gamma_i = f(N_i)$ при $T = \text{const}$, если налицо только константы чистых компонентов и их диаграмма плавкости. Однако вид кривых $\gamma_i = f(T)$ и $\gamma_i = f(N_i)_T$ в общем случае известен в области достаточно высоких N_i. Если на ось ординат нанести γ_i, а на ось абсцисс N_i или T, то в случае положительных отклонений от закона Рауля это будут кривые, убывающие с ростом N_i или T, обращенные вогнутостью от оси абсцисс и асимптотически приближающиеся к прямой $\gamma_i = 1$ при $N_i \to 1$ (или $T \to \infty$). В случае отрицательных отклонений от закона Рауля это будут кривые, симметричные описанным относительно прямой $\gamma_i = 1$. Для нас важен тот факт, что, как правило, кривые $\gamma_i = f(T)_{N_i}$ и $\gamma_i = f(N_i)_T$ имеют одинаковую форму в температурном интервале гетерогенного равновесия, имеющего место в данной системе, для интервала состава $N_i = 0{,}8$—$1{,}0$. Следовательно, при $\gamma_i > 1$ $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_{N_i} < 0$; $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i}\right)_T < 0$; $\left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial T^2}\right)_{N_i} > 0$; $\left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial N_i^2}\right)_T > 0$,. При $\gamma_i < 1$ знаки производных изменятся на обратные.

3) Всегда $\frac{dN_i}{dT} > 0$.

4) Знаменатель уравнения (19) при $\gamma_i < 1$ положителен. Докажем, что он не может принимать отрицательных значений и при $\gamma_i > 1$. Для доказательства заменим $\frac{d \ln a_i}{dT}$ в уравнении (14) через $\frac{dN_i}{dT}$, исходя из уравнения (17).

Получим

$$\frac{dN_i}{dT} = \frac{\frac{\Delta \overline{H}_i}{RT^2} - N_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_{N_i}}{N_i \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i}\right)_T + \gamma_i}; \qquad (20)$$

так как при $\gamma_i > 1$ числитель дроби положителен, то положителен и знаменатель (см. п. 3).

б) Оценка порядка величин членов уравнения (19).

Для оценки порядка величин членов уравнения (19) были сделаны следующие допущения: $N_i = 0{,}9$; $a_i = N_i$; $\Delta \overline{H}_i = \Delta H_i$; $\Delta \overline{S}_i = \Delta S_i$; $\Delta \overline{C}_p = \Delta C_p$; $\frac{dN_i}{dT} = \frac{\Delta H_i}{RT^2} N_i$. Для того, чтобы не умалить случайно влияние слагаемого с $\left(\frac{\partial \Delta \overline{H}_i}{\partial N_i}\right)_T$ на порядок B, для нее было принято весьма высокое значение $\left(\frac{\partial \Delta \overline{H}_i}{\partial N_i}\right)_T = 500$.

1) Оценка порядка B, произведенная путем соответствующих расчетов для Zn, Bi, H_2, H_2O, $FeCl_2$ и C_6H_6, показала, что B лежит в пределах $10^{-4} \geqslant B \geqslant 10^{-7}$. Необходимые для расчета данные были взяты из справочников [6] и [8].

2) Значения $\frac{dN_i}{dT}$ для этих же веществ оказались лежащими в пределах 10^{-2}—10^{-3}.

3) Для оценки значений $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial N_i^2}\right)_T$ было использовано урав-

нение Ван-Лаара [9]

$$\lg \gamma_i = \frac{\alpha_i (1 - N_i)^2}{[1 + (\beta_i - 1) N_i]^2}, \tag{21}$$

где α_i и β_i — постоянные (при $T = \text{const}$) величины для i-го компонента в данной двухкомпонентной смеси. Значения производных были определены для каждого из компонентов следующих смесей: Hg — Sn, Hg — Cd (323°); $H_2O - CH_3COC_2H_5$ (42,5°); $C_6H_5NH_2 - C_6H_{12}$ (25°). Данные для α и β заимствованы у Гильдебранда [10] и Дофена [11]. Величины производных оказались лежащими в пределах: $10^{-2} \leqslant \left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i}\right)_T \leqslant 5 \cdot 10^{-1}$ и $10^{-1} \leqslant \left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial N_i^2}\right)_T \leqslant 5$, причем во всех восьми случаях вторая производная на порядок больше первой.

4) Оценка, проведенная выше для диаметрально противоположных веществ, предполагает обобщение полученных результатов о порядках величин на любые двойные реальные системы; поэтому для оценки порядка величин $2\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i}\right)_T \left(\frac{dN_i}{dT}\right)^2$ и $N_i \left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial N_i^2}\right)_T \cdot \left(\frac{dN_i}{dT}\right)^2$ мы приняли, что $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i}\right)_T$ имеет порядок 10^{-1}, $\left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial N_i^2}\right)_T$ — порядок $5 \cdot 10^{-1}$, а для $\frac{dN_i}{dT}$ были взяты вычисленные значения для веществ, перечисленных в п. 1. Оказалось, что для всех этих веществ

$$N_i \left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial N_i^2}\right)_T \left(\frac{dN_i}{dT}\right)^2 > 2\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial N_i}\right)_T \left(\frac{dN_i}{dT}\right)^2 \text{ и } N_i \left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial N_i^2}\right)_T \left(\frac{dN_i}{dT}\right)^2 \geqslant B$$

по порядку величины, за исключением H_2O, для которой B на два порядка больше, чем $N_i \left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial N_i^2}\right)_T \left(\frac{dN_i}{dT}\right)^2$.

5) Так как

$$\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_{N_i} = -\frac{(\Delta \overline{H}_i)_{см}}{RT^2} \gamma_i, \tag{22}$$

то, приняв порядок $(\Delta \overline{H}_i)_{см} = 10$ *кал/мол* и $T = 300°$ K, получим порядок производной $5 \cdot 10^{-5}$. В качестве грубого приближения допустим, что между порядком $\left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial T^2}\right)_{N_i}$ и $\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_{N_i}$ существует такое же соотношение, как и между порядками частных производных по мольной доле (см. п. 3); тогда порядок $\left(\frac{\partial^2 \gamma_i}{\partial T^2}\right)_{N_i}$ будет $5 \cdot 10^{-4} > B$. Порядок $2\left(\frac{\partial \gamma_i}{\partial T}\right)_{N_i} \frac{dN_i}{dT} \leqslant 10^{-6}$.

Таким образом, согласно произведенной оценке, знак $\frac{d^2 N_i}{dT^2}$ должен определяться последним членом уравнения (19). Это, в свою очередь, означает, что кривая ликвидуса i-го компонента в пределах $N_i \approx 1$—0,8 (поскольку оценка порядка проведена при $N_i = 0{,}9$), при положительных отклонениях от закона Рауля будет обращена выпуклостью к оси составов, а при отрицательных — выпуклостью от оси составов. Этот вывод был проверен на 48 кривых ликвидуса в 40 двойных системах, приведенных в табл. 2. В большинстве систем для сопоставления теории с опытом удалось использовать кривую ликвидуса только одного компонента из-за того, что на стороне второго компонента существуют значительные области твердых растворов или из-за того, что в нашем распоряжении не оказалось данных о его линии ликвидуса; это указано в графе

Таблица [illegible]

№ по пор.	Система компонент — 1 компонент — 2	Выполнение	Невыполнение	Примечание	Литературные источники
	I [illegible] < 1				
1	Висмут — свинец	1		Твердый раствор в (2)	[illegible]
2	Бензол — хлороформ	1.2			[illegible]
3	Аллилфенилтиомочевина — трихлоруксусная кислота	1		Нет ветви ликвидуса (2)	[illegible]
4	Аллилфенилтиомочевина — уксусный ангидрид	1		То же	[illegible]
5	Ацетанилид — фенол	1			[illegible]
6	Бромистый бор — четырехбромистое олово	1.2			[illegible]
	II [illegible] > 1				
7	Висмут — кадмий	2	1		[illegible]
8	Медь — висмут	1		Нет ветви ликвидуса (2)	[illegible]
9	Цинк — висмут	1		Твердый раствор в (2)	[illegible]
10	Висмут — олово	1		То же	[illegible]
11	Кадмий — олово	1.2			[illegible]
12	Кадмий — свинец	1.2			[illegible]
13	Медь — таллий	1		Нет ветви ликвидуса (2)	[illegible]
14	Цинк — индий	1		Твердый раствор в (2)	[illegible]
15	Бензол — четырехбромистое олово	1.2			[illegible]
16	Бензол — [illegible]	1		Нет ветви ликвидуса (2)	[illegible]
17	Бензол — [illegible]	1		Нет ветви ликвидуса (2)	[illegible]
18	Йод — [illegible]	1		То же	[illegible]
19	Йод — хлороформ	1		» »	[illegible]
20	Йод — тетрахлорметан	1		» »	[illegible]
21	Фосфор — [illegible]	1		» »	[illegible]
22	Нафталин — уксусная к-та	1		» »	[illegible]
23	Нафталин — бутанол	1		» »	[illegible]
24	Нафталин — [illegible]	1		» »	[illegible]
25	Нафталин — ацетон	1		» »	[illegible]
26	Нафталин — нитробензол	1		» »	[illegible]
27	Дифенил — [illegible]	1		» »	[illegible]
28	Дифенил — [illegible]	1		» »	[illegible]
29	[illegible]	1.2			
30	p-Дибромбензол — фенол	1		Нет ветви ликвидуса (2)	[illegible]
31	p-Дибромбензол — анилин	1		То же	[illegible]
32	Нафталин — фенол	1		» »	[illegible]
33	Аллилфенилтиомочевина — [illegible]	1		» »	[illegible]
34	Аллилфенилтиомочевина — фенол	1		» »	[illegible]
35	Аллилфенилтиомочевина — анилин	1		» »	[illegible]
36	Аллилфенилтиомочевина — p-дибромбензол	1.2			[illegible]
37	Аллилфенилтиомочевина — нафталин	1.2			[illegible]

Таблица 2 (продолжение)

№ по пор.	Система компонент — (1) компонент — (2)	Подчиняется	Не подчиняется	Примечания	Литературные источники
38	Четырехйодистое олово — бромистый бор	1		Нет ветви ликвидуса (2)	[30]
39	Трехбромистый мышьяк — бромистый бор	1		То же	[30]
40	Шестифтористый уран — бром	1		» »	[31]

«Примечания». В последней графе приведена литература, причем первая ссылка дана на источник, из которого взяты данные о характере отклонений в смесях от идеальности, а вторая — на источник, откуда заимствованы сведения о диаграмме плавкости; одна ссылка означает, что и то, и другое почерпнуто из одного источника.

Как видно из табл. 2, в 47 случаях из 48 приведенных наблюдается полное соответствие теории и опыта. Единственным исключением является висмут в системе Bi — Cd. Однако рассмотрение данных Никольской и Герасимова [12] о зависимости γ_{Bi} от T и N_{Bi} показывает, что это исключение на самом деле является подтверждением правильности оценки роли последнего члена уравнения (19) и, в частности, порядка величины $\left(\frac{\partial^2\gamma_i}{\partial T^2}\right)_{N_i}$. В самом деле, γ_{Bi} плавно изменяется от 1,002 до 1,001 при изменении температуры от 400 до 650° при $N_{Bi} = 0,9$; γ_{Cd} изменяется от 1,036 до 1,018 при изменении температуры от 400 до 500° при $N_{Cd} = 0,9$. При 400° γ_{Bi} изменяется от 1,000 до 1,002 при изменении N_{Bi} от 1,0 до 0,9; γ_{Cd} изменяется от 1,000 до 1,036 при изменении N_{Cd} от 1,0 до 0,9, однако, $\left(\frac{\partial^2\gamma_{Cd}}{\partial N_{Cd}^2}\right)_T < 0$. Сопоставление этих данных с формой ветвей ликвидуса Bi и Cd в указанных выше пределах $N_i = 1$—$0,8$ подтверждает правильность оценки порядка величины $\left(\frac{\partial^2\gamma_i}{\partial T^2}\right)_{N_i}$ и, следовательно, ее роли в определении знака $\frac{d^2N_i}{dT^2}$: третий член уравнения (19) для Bi в этой системе очень мал и форма его ветви ликвидуса определяется двумя первыми членами, знаки которых совпадают; это дает $\frac{d^2N_i}{dT^2} > 0$, т. е. кривая ликвидуса обращена выпуклостью от оси составов, что и наблюдается в действительности. Для Cd наблюдается сильный температурный ход γ_{Cd}, и знак $\frac{d^2N_i}{dT^2}$ определяется знаком $\left(\frac{\partial^2\gamma_{Cd}}{\partial T^2}\right)_{N_{Cd}}$, т. е. $\frac{d^2N_{Cd}}{dT^2} < 0$. Что касается самой системы Bi — Cd, то, как отмечают Никольская и Герасимов [12], и с чем следует согласиться, она является исключением в смысле концентрационной зависимости γ_i: несмотря на сильное химическое взаимодействие в системе, в области $N_{Cd} > 0,8$ и $N_{Bi} > 0,65$ $\gamma_i > 1$ при всех температурах (400—650°). Исключительность поведения системы Bi — Cd подтверждается и тем, что в системах Bi — Pb ($\gamma_i < 1$) и Bi — Sn ($\gamma_i > 1$) форма ветви ликвидуса висмута отвечает предсказанной на основании оценки порядка величин членов уравнения (19).

Дать точную характеристику условий, определяющих появление на кривых ликвидуса точек перегиба, на основании уравнения (19), не пред-

ставляется возможным, так как неизвестен вид функций $\Delta\overline{H}_i = f(N_i)_T$, $\gamma_i = f(T)_{N_i}$, $\gamma_i = f(N_i)_T$ и других, входящих в уравнение (19), в общем виде; пока еще эти зависимости могут быть найдены только экспериментальным путем для данных конкретных систем. Однако ясно, что принципиально таким условием является изменение порядка членов уравнения (19) с изменением T и N_i. Достаточно, например, чтобы второй член стал по абсолютной величине больше третьего, чтобы знак $\frac{d^2N_i}{dT^2}$ изменился на обратный. В табл. 3 приведены значения $\left(\frac{\partial\gamma_i}{\partial N_i}\right)_T$ и $\left(\frac{\partial^2\gamma_i}{\partial N_i^2}\right)_T$ при $N_i = 0{,}9$ и $N_i = 0{,}1$ для трех веществ, рассчитанные по уравнению (21) и данным [10, 11].

Таблица 3

Смеси	$N_1 = 0{,}9$		$N_1 = 0{,}1$		Температура в °C
	$\left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial N_1}\right)_T$	$\left(\frac{\partial^2\gamma_1}{\partial N_1^2}\right)_T$	$\left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial N_1}\right)_T$	$\left(\frac{\partial^2\gamma_1}{\partial N_1^2}\right)_T$	
(1) Sn — Hg (2)	—0,0146	+0,18	—7,35	+78,6	323
(1) Hg — Sn (2)	—0,32	+1,18	—0,21	— 0,24	323
(1) H_2O—$CH_3COC_2H_5$ (2)	—0,523	+4,806	—1,78	— 1,017	42,5

Как видно из табл. 3, для Hg и H_2O $\left(\frac{\partial\gamma_1}{\partial N_1}\right)_T$ проходит через максимум, а $\left(\frac{\partial^2\gamma_1}{\partial N_1^2}\right)_T$ — через нуль при изменении N_1 от 0,9 до 0,1. При N_1, отвечающей $\left(\frac{\partial^2\gamma_1}{\partial N_1^2}\right)_T = 0$, на кривой ликвидуса возможно появление точки перегиба. В случае Sn вторая производная растет с концентрацией быстрее первой, поэтому здесь не должно быть точки перегиба. К сожалению, диаграммы плавкости этих систем не принадлежат к эвтектическому типу, что не позволяет сопоставить эти выводы с опытом.

Возможность прямолинейного хода кривых ликвидуса в реальных системах вытекает из возможности взаимной компенсации членов правой части уравнения (19).

Уравнение (19) является вполне строгим и общим; оно применимо к любой эвтектической системе, переходя для идеальных систем в уравнение (10) или (9). Что касается выводов, вытекающих из оценки порядка членов уравнения (19), то по смыслу сделанных допущений они должны быть приложимы к тем реальным системам, в которых наблюдаются не слишком малые отклонения от идеальности. Количественное выражение этого условия мы надеемся дать в дальнейшем. Пока же заметим, что, например в системах C_6H_6—$C_6H_5CH_3$ и C_6H_6—$C_{10}H_8$, опытная растворимость, по данным Кравченко [13], в пределах $N_i = 1{,}0$—$0{,}8$, меньше идеальной на 0,2—0,4 мол. % т. е. имеют место слабые положительные отклонения от идеальности. Это ведет к малому порядку второго и третьего членов уравнения (19), и знак $\frac{d^2N_i}{dT^2}$, определяется первым членом его, благодаря чему кривые ликвидуса обращены выпуклостью от оси составов, так как для этих веществ $B > 0$. Поэтому, если желательно сделать вывод о типе отклонений от идеальности на основе экспериментальной диаграммы плавкости, то прежде, чем его делать, необходимо оценить возможность наличия самих отклонений. Обычно это не трудно сделать на основании самых общих представлений о строении молекул компонентов.

Таким образом, в реальных системах с не слишком малыми отклонениями от идеальности форма кривых ликвидуса компонентов определяется характером температурной и концентрационной зависимости коэффициентов активности. Поскольку оценка, однако, не учитывает возможности исключений, выводы, вытекающие из нее, не должны быть приложимы во всех случаях. Учитывая наличие таких исключений, как система Bi—Cd, можно, по-видимому, считать, что выводы должны быть приложимы в среднем в 95% случаев.

Из выводов, сделанных на основе оценки роли членов уравнения (19) на знак $\frac{d^2N_i}{dT^2}$, вытекают два следствия.

1. В системах с расслоением в жидкой фазе при наличии только верхней критической точки кривая ликвидуса, на которой лежит область расслоения, должна быть обращена выпуклостью к оси составов в интервале от $N_i = 1$ до начала разрыва сплошности. При наличии также и нижней критической точки возможны исключения, тем более вероятные, чем выше над кривой ликвидуса расположена область расслоения. В обоих случаях вероятны частые исключения для кривой ликвидуса второго компонента.

2. В системах с образованием соединений кривые ликвидуса компонентов должны быть обращены выпуклостью от оси составов. Справедливость этих следствий подтверждается просмотром экспериментального материала, имеющегося в справочниках и монографиях (см. например [14, 15]).

ВЫВОДЫ

1. Методами математического анализа исследована форма кривых ликвидуса в двойных системах эвтектического типа с недиссоциирующими компонентами.

2. Показано, что в идеальных системах при $\Delta C_p \equiv 0$ форма кривых ликвидуса полностью определяется изменением энтропии при переходе компонента из кристаллического состояния в раствор.

3. При $\Delta C_p \neq 0$ форма кривых ликвидуса идеальных систем существенно зависит от величины и знака отношения $\frac{\Delta C_p}{\Delta S_i}$.

4. Показано, что прямолинейность кривой ликвидуса не является признаком неидеальности системы.

5. В реальных системах форма кривой ликвидуса существенно зависит от типа отклонений от идеальности и характера зависимости коэффициента активности от температуры и концентрации.

6. При не слишком малых отклонениях смесей от закона Рауля форма кривых ликвидуса при $N_i = 1{,}0—0{,}8$ однозначно связана с типом отклонений от закона Рауля, поэтому при $\gamma_i > 1$ кривые ликвидуса обращены выпуклостью к оси составов, при $\gamma_i < 1$ — выпуклостью от оси составов. Число исключений из этого правила не должно превышать примерно 5%.

7. Выводы о форме кривых ликвидуса эвтектических систем распространены на двойные системы с расслоением в жидкой фазе ($\gamma_i > 1$) и с образованием соединений ($\gamma_i < 1$).

8. Все теоретические выводы проверены на экспериментальном материале и находятся с ним в хорошем согласии.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
24.IX.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. W. Bakhius, Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, 2 Heft, 1 Teil, S. 276. Braunschweig, 1904.
2. Н. В. Липин, Изв. ин-та физ.-хим. анализа 4, вып. 1, 48 (1928).

3. W. Argersinger, Trans. Kansas Acad. Sci. 50, 216 (1947); цит. по С. А. 42, 442f (1948).
4. V. Mathot, Bul. Soc. chim. Belges 59, 137 (1950).
5. В. Я. Аносов, Изв. СФХА 22, 67 (1953).
6. F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, Selected values of chemical thermodynamic properties, Washington, 1952.
7. A. Eucken, E. Schröder, Z. phys. Chem. B 41, 307 (1938).
8. Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский, Б. К. Веселовский, Л. М. Шамовский, Л. Г. Ченцова и В. И. Анваер, Термические константы неорганических веществ, Изд. АН СССР, М., 1949.
9. J. J. Van Laar, Z. phys. Chem. 72, 723 (1910); 83, 599 (1913).
10. Д. Г. Гильдебранд, Растворимость неэлектролитов, ГОНТИ, М., 1938.
11. J. Dauphin, Bull. 1954, 53.
12. А. В. Никольская и Я. И. Герасимов, ЖФХ 28, 713 (1954).
13. В. М. Кравченко, ЖФХ 13, 139 (1939).
14. Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tabellen, 5 Aufl., I (1923).
15. В. Я. Аносов и С. А. Погодин. Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, М., 1947.
16. J. Chipman, Disc. Faraday Soc. 4, 23 (1948).
17. В. Н. Еременко, О. М. Еременко и Т. П. Бруевич, Укр. хим. ж., 17, 658 (1951).
18. М. Хансен, Структуры бинарных сплавов, Металлургиздат, М., 1941.
19. W. E. Barlow, Z. anorg. allg. Chem. 70, 183 (1911).
20. А. Ф. Капустинский и С. И. Дракин, Изв. АН СССР, ОХН 1947, 435.
21. C. T. Heycock, F. H. Neville, J. Chem. Soc. 61, 895 (1892).
22. O. J. Kleppa, J. Am. Chem. Soc. 74, 6047, 6051 (1952).
23. N. W. Taylor, J. Am. Chem. Soc. 45, 2865 (1923).
24. A. Stoffel, Z. anorg. allg. Chem. 53, 137 (1907).
25. W. J. Svirbely, S. M. Selis, J. Am. Chem. Soc. 75, 1532 (1953).
26. А. Ф. Капустинский и Ю. М. Кесслер, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 899.
27. J. Fischer, R. C. Vogel, J. Am. Chem. Soc. 76, 4829 (1954).
28. В. П. Шишокин и М. И. Мускина, Изв. АН, сер. хим. № 4, 793 (1938).
29. В. П. Шишокин, Изв. ИФХА, 4, в. 1, 195 (1928).
30. R. F. Adamsky, C. M. Wheeler, J. Phys. Chem. 58, 225 (1954).
31 J. Fischer, R. C. Vogel, J. Am. Chem. Soc 76, 4862 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

Д. П. БОГАЦКИЙ и Г. Г. УРАЗОВ

ОСНОВЫ НОВОЙ ИНТЕНСИФИЦИРОВАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

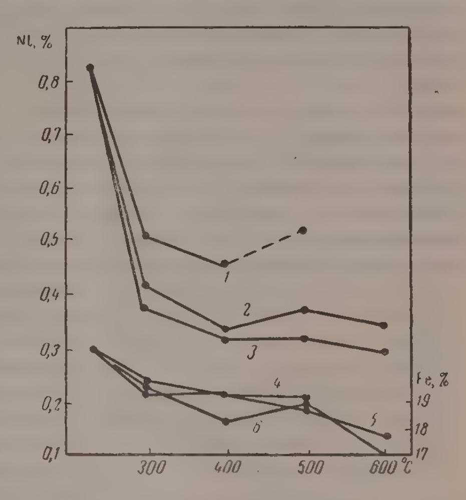
В предыдущих исследованиях [1—5] нами были теоретически обоснованы принципиально новые пути решения важнейшей проблемы химического обогащения и комплексной переработки полиметаллических железных руд. В частности, в результате исследования процесса хлорирования гарниерита [6] было установлено, что предварительное восстановление гарниерита заметно повышает степень его хлорирования. Так как попытки хлорировать невосстановленную силикатноокисную руду [2] дали значительно пониженное извлечение металлов по сравнению с хлорированием гарниерита, то явилось целесообразным в качестве метода повышения интенсивности и степени хлорирования ценных компонентов этой руды применить к ней комплексное прямое восстановление, что и привело к разработке новых интенсифицированных методов химического обогащения и переработки силикатных железо-никелевых руд по общей схеме: восстановление — окисление — восстановление. Для проведенных исследований была взята неперерабатывающаяся и необогащающаяся упорная силикатная руда из отвала Айдербакского рудника Халиловского района, представляющая для промышленности наибольший интерес. Вопреки твердо укоренившемуся мнению [7], впервые теоретически и экспериментально была доказана возможность эффективного комплексного прямого восстановления отвальных силикатных руд и оптимальные условия несложного практического осуществления этого процесса [8].

С целью же разработки требующегося для промышленности метода обогащения взятой руды, совершенно необходимого для интенсификации работы действующих заводов, было предложено подвергнуть руду комплексному прямому восстановлению в разработанных условиях [8] и последующему хлорирующему обжигу для перевода извлекаемых металлов в легко растворимые хлориды, что и подлежало детальному исследованию вследствие полной неизученности этих процессов.

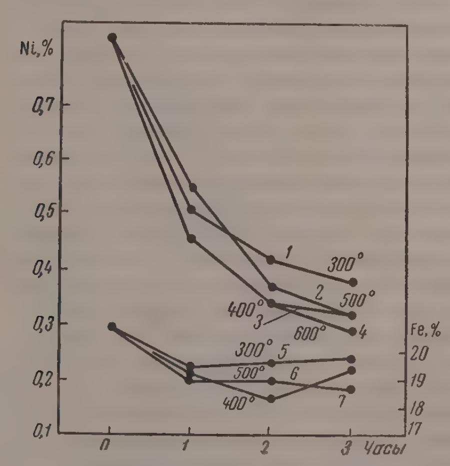
Ввиду отсутствия надежных и точных методов экспериментального изучения физико-химической сущности и интенсивности предложенных процессов комплексного прямого восстановления и последующего хлорирующего обжига, а также гидрометаллургической обработки прохлорированной руды и их оптимальных условий, с точки зрения максимального извлечения всех ценных металлов из обрабатываемой руды, были прежде всего выполнены исследования по разработке методов химико-аналитического контроля сложных процессов комплексного выщелачивания продуктов прямого восстановления [9] и хлорирующего обжига полиметаллических силикатных железных руд.

В результате проведенного изучения физико-химической сущности, интенсивности и оптимальных условий процессов выщелачивания хлоридов металлов железной группы из восстановленной и прохлорированной руды водными растворами соляной кислоты различных концентраций

и водой в вариантных условиях было установлено, что солянокислотное выщелачивание хлоридного огарка не представляется необходимым, как не показывающее никаких существенных преимуществ по сравнению с более дешевым водным выщелачиванием. Извлечение наиболее ценного металла — никеля в раствор в процессе водного выщелачивания хлоридного огарка изменяется в некоторой прямой зависимости от температуры выщелачивания. Содержание железа в растворах от водного выщелачивания изменяется в некоторой обратной зависимости от температуры выщелачивания. Практически полное извлечение хлористого никеля в раствор водным выщелачиванием хлоридного огарка достигается при кипячении в течение всего только одного часа. Содержание железа в растворах, полученных в условиях практически полного извлечения хлористого никеля в процессе водного выщелачивания хлоридного огарка примерно в четыре — пять раз ниже содержания в них никеля, что соответствует извлечению железа в раствор на 0,6—0,7%. Процесс выщелачивания хлоридного огарка в этих условиях протекает достаточно интенсивно и в механическом перемешивании совершенно не нуждается.



Фиг. 1. Снижение содержания никеля (кривые *1—3*) и железа (кривые *4—6*) в процессе хлорирующего обжига в зависимости от его температуры

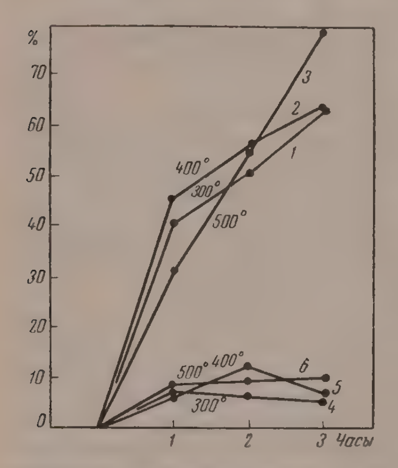


Фиг. 2. Снижение содержания никеля (кривые *1—4*) и железа (кривые *5—7*) в процессе хлорирующего обжига в зависимости от его продолжительности

Результаты проведенного экспериментального и теоретического изучения процессов комплексного прямого восстановления исследованной руды и ее хлорирующего обжига в области температур от 300 до 600° с последующим водным выщелачиванием в установленных оптимальных условиях представлены графически на фиг. 1—3.

Кривые *1—3*, фиг. 1, кривые *1—4*, фиг. 2, показывают снижение содержания силикатноокисного никеля в огарке из отвальной руды в зависимости от температуры и продолжительности процесса хлорирующего обжига. Изменение содержания железа в хлоридном огарке, в зависимости от тех же факторов, характеризуется кривыми *4—6*, фиг. 1 и кривыми *5—7*, фиг. 2. Кривые *1—3*, фиг. 3, представляют зависимость степени извлечения никеля, а кривые *4—6* — степени извлечения железа из руды от тех же факторов. Как следует из приведенных на фиг. 1 экспериментальных данных, даже низкотемпературное хлорирование восстановленной упорной отвальной руды в самых неблагоприятных условиях обжига

без всякого перемешивания обеспечивает извлечение никеля на 80,5%. Установлено, что извлечение металлов изменяется в некоторой прямой зависимости от температуры и продолжительности процесса хлорирующего обжига. При температуре 600° вместе с хлорным железом начинает в значительной степени улетучиваться и хлористый никель, чего при 550° еще не замечается. Во избежание потерь хлористого никеля, за счет его улетучивания, хлорирующий обжиг следует проводить при температурах не выше 550—560°. Наибольшее извлечение никеля без заметного улетучивания его хлорида получено в простейших условиях выщелачивания водой предварительно восстановленной руды, выдержанной в хлоре при 500° в течение 3 *ч* без всякого перемешивания в процессе хлорирующего обжига. Что касается извлечения железа в раствор при выщелачивании огарка, то можно считать твердо установленным весьма незначительный его переход в раствор, колеблющийся в зависимости от условий хлорирующего обжига, в пределах от следов до 3,8% от общего содержания его в руде, подвергнутой обжигу. Это имеет большое практическое значение, так как при последующем осаждении никелевого концентрата или металлического никеля из полученных растворов отпадает или значительно облегчается предварительная очистка этих растворов от железа, что значительно упрощает технологическую схему этого процесса.



Фиг. 3. Извлечение никеля (кривые *1—3*) и железа (кривые *4—6*) в процессе водного выщелачивания хлоридного огарка в зависимости от температуры и продолжительности хлорирующего обжига упорной отвальной руды

Приведенные выше незначительные количества железа, переходящие в раствор при водном выщелачивании огарка, не мешают получению богатого никелем окисного концентрата из этих растворов без их предварительной очистки от железа. Так, опыты осаждения известковым молоком окисных никелевых концентратов из полученных растворов без всякой их очистки привели к выделению гидратных осадков, которые после подсушивания их при температуре 105—110° представляли собой готовые оксидные никелевые концентраты с содержанием никеля от 32,51 до 37,19%, при содержании железа в них от 7,14 до 8,23%. Таким образом, содержание никеля в полученных оксидных никелевых концентратах в 50—60 раз выше, чем в обработанной упорной отвальной руде при вдвое более низком содержании железа в них, по сравнению с содержанием его в той же руде. С точки зрения практического осуществления разработанного метода хлорирующего обжига руды после предварительного ее комплексного прямого восстановления не предвидится никаких затруднений, так как этот процесс гораздо проще весьма сложной технологической схемы извлечения никеля и кобальта из кондиционных силикатноокисных железо-никелевых руд, реализованной на современных заводах.

Резюмируя и теоретически обобщая результаты проведенных исследований предложенного метода обогащения бедных и отвальных силикатноокисных железо-никелевых руд путем их комплексного прямого восстановления с последующим хлорирующим обжигом, можно считать установленным следующее: физико-химическая сущность предложенного метода, заключающаяся в осуществлении цикла реакций прямого комплексного восстановления силикатных и окисных соединений железа и никеля с получением активного металлического никеля или ферроникеля

и в последующем интенсивном хлорировании свежевосстановленных металлов, обуславливает достаточно высокую эффективность процесса. Вместе с железом и никелем до металлического состояния восстанавливаются и имеющиеся в руде окисные соединения кобальта. Следовательно, предварительное комплексное прямое восстановление руды оказывает благоприятное влияние и на степень последующего хлорирования кобальта, весьма часто присутствующего в небольших количествах в железо-никелевых рудах.

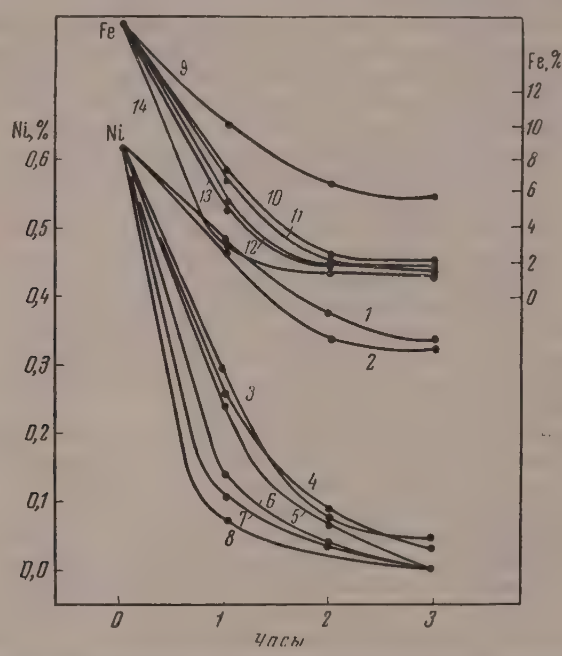
Таким образом, можно считать установленным, что комплексное прямое восстановление руды перед его хлорированием существенно облегчает хлорирование всех ценных компонентов руды. Реакционная же способность и, следовательно, хлорируемость прочих, трудно восстановимых компонентов, входящих в состав пустой породы руды, в заметной мере снижается вследствие интенсивного прокаливания их при высоких температурах в процессе предварительного восстановления. Уменьшение хлорируемости пустой породы руды при этом способе весьма значительно вследствие установленной возможности проведения процесса хлорирования восстановленных металлов в области относительно невысоких температур — ниже температур заметного улетучивания хлоридов ценных металлов. Таким образом, предварительное комплексное восстановление силикатных и окисных соединений ценных, подлежащих извлечению, компонентов руды обеспечивает их селективное хлорирование вследствие значительного понижения хлорируемости невосстановленных сильно прокаленных составных частей пустой породы руды.

Высокая интенсивность процессов взаимодействия хлора с свежевосстановленными активными металлами и их твердыми растворами обуславливает возможность эффективного практического проведения процесса хлорирующего обжига восстановленной руды уже в области относительно совсем невысоких температур. Оптимальными температурами хлорирующего обжига в исследованных условиях являются температуры в пределах 400—500°. Достаточной продолжительностью процесса хлорирующего обжига, по результатам проведенных исследований, даже в условиях отсутствия механического перемешивания, является трехчасовая выдержка обрабатывающейся руды при оптимальной температуре обжига. Практически почти полное отсутствие или незначительное содержание железа в полученных водным выщелачиванием хлоридного огарка никельсодержащих растворах обусловливает возможность осаждения из них богатого никелевого концентрата без всякой их предварительной очистки, что значительно упрощает разрабатывавшиеся ранее схемы получения никелевых концентратов из различных никельсодержащих растворов. Незначительный переход железа в раствор при выщелачивании руды, обработанной предложенным методом, значительно упрощает и практическую подговку никельсодержащих растворов к электролизу в случае получения из них электролитического никеля.

При переработке окисных и силикатноокисных никелевых руд, подвергающихся в настоящее время пирометаллургическому переделу, т. е. более богатых, чем исследованная отвальная руда, разработанный простейший метод водного выщелачивания продукта восстановительного и хлорирующего обжигов даст, несомненно, еще более высокие технико-экономические показатели. Радикальное же дальнейшее повышение интенсивности разработанных процессов восстановительного и хлорирующего обжигов обеспечивает, как было экспериментально доказано, их совмещение по месту и времени, что приводит к новому методу высокотемпературного восстановительно-окислительного хлорирования, подлежавшему детальному исследованию, ввиду его полной неизученности.

В задачу проведенных исследований входило выявление зависимости интенсивности предложенного процесса восстановительно-окислительного хлорирования от основных технологических условий его прове-

дения, изучение интенсивности процессов образования, возгонки и конденсации хлоридов извлекаемых ценных металлов, а также их поведения в процессе восстановительно-окислительного хлорирования от следующих основных технологических факторов: 1) от температуры процесса; 2) от его продолжительности; 3) от степени измельчения руды; 4) от расхода восстановителя; 5) от влияния активаторов и других вариантных условий, снижающих температуру исследованного процесса. Кроме



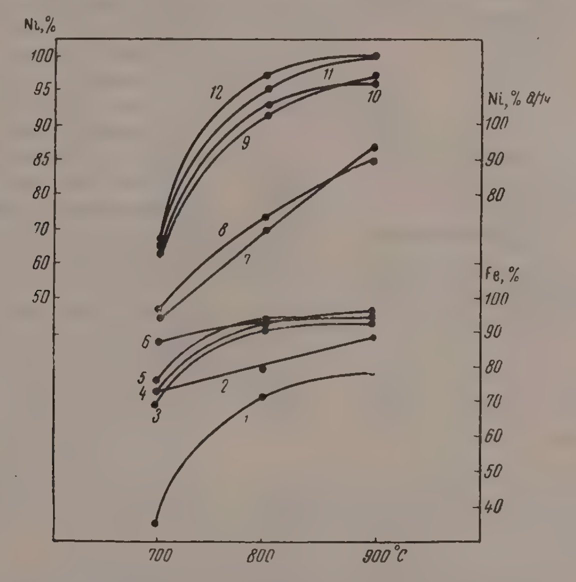
Фиг. 4. Снижение содержания железа и никеля в процессе хлорирования упорной отвальной руды в зависимости от температуры и продолжительности процесса: *1* —700°, —10 меш; *2*—700°, —35 меш; *3*—800°, —35 меш; *4*—800°, —10 меш; *5*—800°—6 меш; *6*—900°, —6 меш; *7*—900°, —10 меш; *8*—900°, —35 меш; *9*—700°, —10 меш; *10*—800°, —6 меш; *11*—800°, —10 меш; *12*—800°, —35 меш; *13*—900°, —10 меш; *14*—900°, —35 меш

того, были проведены опыты по выявлению принципиальной возможности селективной конденсации отогнанных хлоридов и получения из них окисных концентратов различными методами. Условия экспериментального изучения процесса восстановительно-окислительного хлорирования руды, с точки зрения его интенсивности в аппаратурном отношении, были идентичны с условиями выполнения исследований процессов хлорирования закиси никеля и гарниерита [6—7]. Для проведения же опытов с конденсацией хлоридов в укрупненнолабораторном масштабе применялись специально сконструированные установки.

Принципиальные результаты проведенных исследований представлены графически на фиг. 4—9. Снижение содержания никеля в отвальной руде в процессе ее обработки предложенным методом представлено нижними кривыми, а снижение содержания железа в ней — верхними кривыми на соответствующих фигурах. Степень хлорирования никеля исследованной отвальной руды в процессе ее обработки характеризуется кривыми, расположенными в верхней половине соответствующих чертежей; в нижней же их половине расположены кривые, представляющие

изменение степени хлорирования железа той же руды в зависимости от условий проведения процесса ее обработки.

Полученные экспериментальные данные по изучению процесса восстановительно-окислительного хлорирования исследованной упорной отвальной силикатной руды Халиловского месторождения показывают значительно большую эффективность этого процесса по сравнению с хлорирующим обжигом той же руды в области температур 400—500°. Как следует из приведенных данных, обработка этой руды предложенным методом

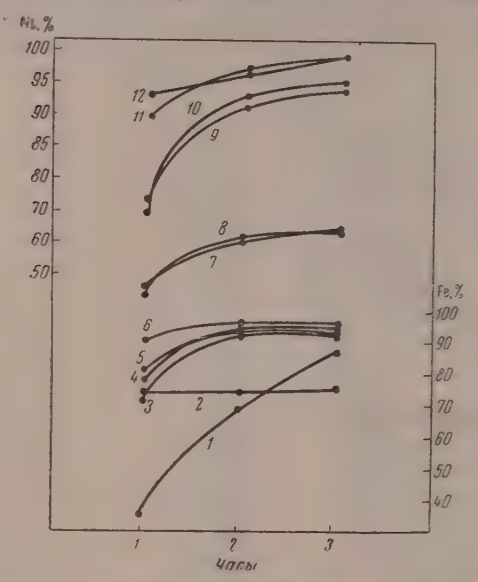


Фиг. 5. Зависимость степени хлорирования железа и никеля упорной отвальной руды —10 и —35 меш от температуры процесса: *1*—1 *ч* —35 меш; *2*—1 *ч*, —10 меш; *3*—2 *ч*, —35 меш; *4*—2 *ч*, —10 меш; *5*—3 *ч*, —10 меш; *6*—3 *ч*, —35 меш; *7*—1 *ч*, —35 меш; *8*—1 *ч*, —10 меш; *9*—2 *ч*, —10 меш; *10*—2 *ч*, —35 меш; *11*—3 *ч*, —35 меш; *12*—3 *ч*, —10 меш

без всяких затруднений обеспечивает практически полный переход всего никеля в хлорид, нацело улетучивающийся из обрабатываемой руды в процессе ее хлорирования. В условиях практически полного извлечения никеля степень хлорирования железа также достаточно высока и достигает 90—96%. Специально проведенные исследования в укрупненно-лабораторном масштабе показали, что при этом достигается и практически полное извлечение кобальта из обрабатываемой руды. Высокое извлечение ценных металлов достигается в соответствующих условиях независимо от степени измельчения руды в исследованных широких пределах (от —100 до — 6 меш).

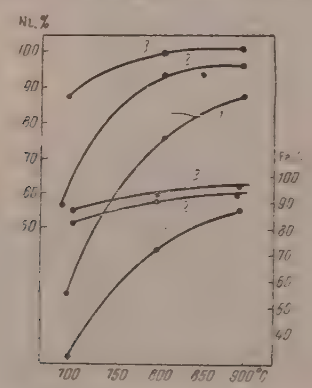
Независимо от степени измельчения руды в изученных условиях предложенный процесс чрезвычайно высоко эффективен и интенсивен, что обеспечивает его быстрое практическое освоение в отношении получения максимальных показателей по извлечению ценных металлов даже из упорных отвальных силикатных руд. Проведенное с целью максимального снижения температуры восстановительно-окислительного хлорирования исследование влияния различных условий проведения процесса на его эффективность показало, что без уменьшения извлечения ценных металлов и без увеличения продолжительности процесса температура его может быть снижена до 700°, а расход низкокачественного угольного

штыба — до 5% от веса переработанной руды. Благоприятное влияние на интенсивность процесса хлорирования в этом отношении показало применение четыреххлористого углерода и пиритно-угольного фильтра в качестве активаторов процесса, а также введение в хлорируемую шихту посторонних сульфидов и, в частности, пирита. Применение в качестве активатора четыреххлористого углерода имеет практический смысл вследствие довольно простой возможности его получения из технических и естественных газов, содержащих метан и другие углеводороды. В условиях предлагаемого аппаратурного совмещения процессов комплексного прямого восстановления руды и ее хлорирования получение этого активатора может иметь место непосредственно в совмещенном процессе восстановления и хлорирования, что еще более повысит его активирующее действие.

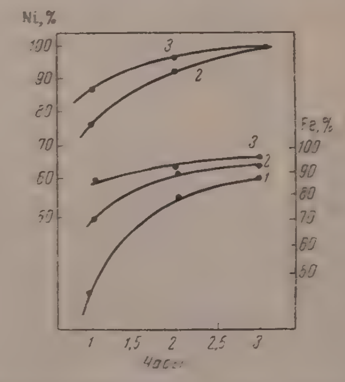


Фиг. 6. Зависимость степени хлорирования железа и никеля упорной отвальной руды — 10 меш и —35 меш от продолжительности процесса: 1—700°, —35 меш; 2—700°, —10 меш; 3—800°, —35 меш; 4 — 900°, —35 меш; 5—800°, —10 меш; 6—900°, —10 меш; 7—700°, —10 меш; 8—700°, —35 меш; 9—800°, —10 меш; 10—800°, —35 меш; 11—900°, —10 меш; 12 — 900°, —35 меш

Наряду с исследованием активирующего действия паров четыреххлористого углерода было изучено также влияние паров хлористой серы



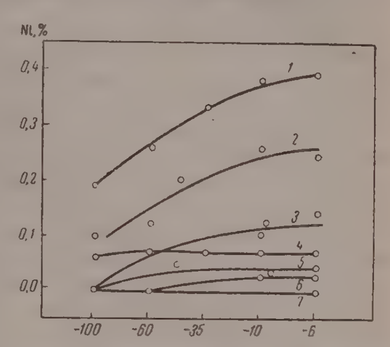
Фиг. 7. Зависимость степени хлорирования железа и никеля упорной отвальной руды — 6 меш от температуры процесса: 1—1 ч; 2—2 ч; 3—3 ч



Фиг. 8. Зависимость степени хлорирования железа и никеля упорной отвальной руды — 6 меш от продолжительности процесса: 1—700°; 2—800°; 3—900°

в газообразном хлоре на интенсивность процессов хлорирования. Несмотря на то, что хлористая сера получается как побочный продукт в производстве четыреххлористого углерода, т. е. оба эти активатора могут производиться одновременно, что снижает их стоимость, были применены и методы их более простого, попутного получения. Так как

хлористая сера образуется при взаимодействии газообразного хлора с сульфидами металлов, то введение паров этого активатора в газообразный хлор производилось пропусканием его через угольно-пиритный фильтр, нагревавшийся в трубчатой печи до различных температур. Были также проведены опыты хлорирования с получением паров хлористой серы непосредственно в сфере реакций этого процесса, что достигалось введением пирита в руду, подлежащую хлорированию. Это с промышленной точки зрения имеет большое значение, если применить в качестве серусодержащей добавки к хлорируемой руде кобальтсодержащие пиритные хвосты обогатительных фабрик, подлежащие утилизации. Процесс получения активатора в этом случае совмещается с извлечением кобальта из пиритных хвостов, что существенно повышает эффективность и рентабельность процесса. Хотя практически полная степень хлорирования ценных металлов достигнута и при температуре 700°, однако полная отгонка хлористого никеля при этой температуре далеко не всегда хорошо воспроизводится. Поэтому оптимальной температурой процесса следует считать 800°.



Фиг. 9. Извлечение никеля в процессе хлорирования упорной отвальной руды в зависимости от степени ее измельчения: *1*—700°, 3 *ч*; *2*—800°, 1 *ч*; *3*—900°, 1 *ч*; 4—800°, 2 *ч*; *5*—800°, 3 *ч*; *6*—900°, 2 *ч*; *7*—900°, 3 *ч*. (По оси ординат отложено содержание неизвлеченного никеля в обработанной упорной отвальной руде)

Проведенные исследования показали не только практическую возможность полной отгонки хлоридов никеля, кобальта и железа из обрабатываемой руды, но и отсутствие принципиальных трудностей в процессе их конденсации. Это позволяет считать, что с точки зрения аппаратурного оформления разработанного процесса на практике также не встретится существенных затруднений. Несколько сложнее, как показали исследования, практическое осуществление процесса фракционной, селективной конденсации возогнанных хлоридов. Проведенные исследования уже позволили осуществить раздельную конденсацию хлоридных никелевых и никелево-кобальтовых концентратов, которые затем были переведены в оксидные. Получение оксидных концентратов было проведено гидрометаллургическим и пирометаллургическим методами. Гидрометаллургическое получение оксидных никелево-кобальтовых концентратов сводилось к простейшему осаждению соответствующих гидроокисей из хлоридных растворов, для чего были применены растворы едкого натра и известкового молока. Применение едкого натра имеет практический смысл вследствие его побочного получения в производстве хлора, которое должно быть организовано при заводах по получению никеля и кобальта как настоящими, так и уже применяющимися в промышленности методами. Использование же в качестве осадителя гидроокисей известкового молока также обусловлено широкими возможностями его экономического применения.

Пирометаллургическое получение оксидных никелево-кобальтовых концентратов из их хлоридных конденсатов было проведено оригинальным методом.

С целью обеспечения наибольшей простоты и экономичности был предложен и исследован процесс окислительного обжига хлоридных никель-кобальтовых конденсатов в атмосферном воздухе. Как показали результаты проведенных исследований, полное окисление хлоридного конденсата в воздухе достигалось при температуре 500° в течение 5—6 *ч*, а при температуре 550° — в течение 3—4 *ч*.

В результате проведенных опытов гидрометаллургического и пирометаллургического получения оксидных никелево-кобальтовых концентратов из их хлоридных конденсатов установлена практическая возможность весьма несложного проведения этих процессов. Из полученных хлорированием исследованной отвальной руды хлоридных никелево-кобальтовых конденсатов, содержащих: никеля 5,85 ÷ 8,35%, кобальта 0,44 ÷ 0,78%, железа 12,63 ÷ 18,93%, хрома 1,97 ÷ 3,52%, марганца 0,35 ÷ 0,58%, были получены оксидные никелево-кобальтовые концентраты, которые содержали: никеля 12,02 ÷ 34,85%, кобальта 0,70 ÷ 4,82% и железа 2,73 ÷ 32,12%. Полученные оксидные никелево-кобальтовые концентраты, с точки зрения содержания в них никеля и кобальта, отнюдь не могут считаться оптимальными, вследствие совершенно недостаточной изученности этого вопроса. Содержание никеля и кобальта в них может быть весьма существенно повышено отгонкой хлоридного железа, практическая возможность которой нами экспериментально доказана. Практически полная отгонка хлоридного железа из никелево-кобальтовых хлоридных конденсатов достигнута в процессе 3—5-часового прокаливания рафинирующегося никелево-кобальтового конденсата в атмосфере хлора при температурах 350—400°. В результате проведенной в этих условиях отгонки хлоридного железа из никелево-кобальтовых хлоридных конденсатов, содержание в них никеля повышалось с 5,35 до 7,14—8,15%, а содержание кобальта возрастало с 0,44 до 0,77%. Эти ориентировочные качественные данные характеризуют принципиальную возможность и достаточную простоту осуществления предложенного процесса хлорного рафинирования никелево-кобальтовых конденсатов.

Проведенные же к настоящему времени исследования показали, что разработанный метод хлорной восстановительно-окислительной переработки бедных и отвальных силикатноокисных железо-никелево-кобальтовых руд путем их совмещенного по месту и времени комплексного прямого восстановления и хлорирования представляет собой чрезвычайно эффективный и весьма интенсивный комплексный процесс, обеспечивающий практически полное извлечение железа, никеля, кобальта и других ценных металлов из этих руд. Степень хлорирования железа, никеля и кобальта в оптимальных условиях осуществления предложенного процесса достигает 100%. Практически полное извлечение железа, никеля и кобальта даже из упорной отвальной силикатной руды достигнуто уже в области температур от 700 до 850—900°. Оптимальной и достаточной продолжительностью этого процесса является трехчасовая выдержка подвергающейся восстановительно-окислительному хлорированию силикатной руды при указанных температурах. В этих условиях легко достигается и практически полная отгонка хлоридов железа, никеля и кобальта из обрабатывающейся руды. Экспериментально доказана полная возможность комплексной и фракционной конденсации отогнанных хлоридов. Получены коллективные и селективные концентраты из упорной отвальной необогащающейся силикатной руды. Степень концентрации никеля в полученных коллективных никель-кобальтовых хлоридных концентратах достигает 9,3, при степени концентрации кобальта, составляющей 17,6. Получен селективный хлоридный никелевый концентрат, содержащий 31,21% никеля, что соответствует степени концентрации никеля в нем, равной 49,5. Подробное изучение поведения железа и никеля в процессе хлорирования исследованной упорной отвальной силикатной железо-никелевой руды предложенным методом показало, что степень хлорирования железа и никеля изменяется в некоторой прямой зависимости от температуры и продолжительности процесса в исследованных пределах. Практически полное извлечение никеля в процессе хлорирования исследованной упорной отвальной руды достигнуто при температурах 700, 800 и 900°.

Продолжительность процесса хлорирования, необходимая для прак-

тически полного извлечения никеля из этой руды, изменяется в некоторой обратной зависимости от температуры процесса. Практически полное извлечение никеля из исследованной руды, в зависимости от прочих условий проведения процесса хлорирования, достигается при продолжительности этого процесса от одного до трех часов. Необходимые для практически полного извлечения никеля из руды температура и продолжительность процесса хлорирования изменяются в обратной зависимости от расхода углеродистого восстановителя в исследованных условиях. Достаточный расход самого низкокачественного антрацитового штыба, в зависимости от прочих условий проведения процесса хлорирования исследованной упорной отвальной руды, колеблется от 5 до 7% от ее веса. Практически полное извлечение никеля из руды в процессе хлорирования достигнуто независимо от степени ее измельчения. Явно выраженной закономерности при изучении зависимости извлечения никеля от степени измельчения руды в исследованных условиях не установлено. Необходимые для практически полного извлечения никеля температура и продолжительность процесса хлорирования изменяются в слабовыраженной обратной зависимости от степени измельчения руды в исследованных пределах.

Изученное влияние различных активаторов на интенсивность процесса хлорирования намечает пути его дальнейшего упрощения и интенсификации при снижении температуры и продолжительности этого процесса. В частности, в связи с этим выявляется возможность и целесообразность попутной эффективной переработки пиритных кобальтсодержащих хвостов и других сульфидных материалов предложенным процессом. Установлены технологические условия полной отгонки железа, никеля и кобальта, после чего руда, прохлорированная в исследованных условиях, является отвальной без всякой дополнительной ее обработки, что обуславливает необычайно большую простоту разработанной схемы ее переработки.

Экспериментально проверена и доказана возможность получения оксидных никель-кобальтовых концентратов предложенным методом, причем достигнуто практически полное извлечение никеля и кобальта при осаждении этих концентратов из соответствующих растворов.

Таким образом, извлечение ценных металлов в оксидный концентрат практически определяется всегда высокой степенью их хлорирования и, следовательно, только лишь весьма полным извлечением их из руды в процессе восстановительно-окислительного хлорирования.

Содержание никеля в полученных оксидных никелевых концентратах доведено до 34,85% при содержании железа в них от 2,73 до 8,23%. Степень концентрации никеля в этих оксидных концентратах достигнута равной 55. Содержание кобальта в оксидных никелево-кобальтовых концентратах доведено до 4,82% и может быть повышено далее. Степень концентрации кобальта в этих оксидных концентратах достигает 188—192. Ориентировочно установлены основные условия проведения предложенного процесса пирометаллургического получения оксидных никель-кобальтовых концентратов. Окислительным обжигом хлоридных никель-кобальтовых конденсатов при температуре 500° в течение 5—6 ч. получены оксидные никель-кобальтовые концентраты. Содержание никеля в полученных из упорной отвальной руды пирометаллургическим методом оксидных никель-кобальтовых концентратах доведено до 12,0—13,15% и может быть повышено далее намеченными путями. Достигнутая степень концентрации никеля в оксидных никелькобальтовых концентратах, полученных пирометаллургическим методом, колеблется от 19 до 21.

Технически более рациональным, чем химико-металлургическое обогащение, является электролитическое выделение ценных металлов из их хлористых растворов [10, 11] с попутной регенерацией хлора, что обеспечит комплексное получение высококачественных чистых металлов из

бедных и отвальных силикатноокисных железо-никелево-кобальтовых руд предложенными методами.

В результате проведенных исследований можно считать экспериментально доказанными существенные технико-экономические преимущества разработанных методов комплексной химической переработки и обогащения полиметаллических железных руд, а именно: 1) более высокое извлечение ценных металлов из руды и более высокая эффективность процессов во времени, по сравнению с методами осуществленными на уральских заводах; 2) комплексный характер предложенных процессов по их сущности и возможность извлечения других, кроме железа, никеля и кобальта, металлов; 3) более простые и компактные, по сравнению с реализованными в промышленности, схемы извлечения ценных металлов; 4) применимость к отвальным и силикатноокисным железо-никелево-кобальтовым рудам, в настоящее время не использующимся, вследствие отсутствия эффективного способа их обогащения и переработки; 5) предельная компактность аппаратурного оформления процессов в производственных условиях, обеспечивающая возможность получения концентратов, металлов и сплавов в одном и том же непрерывно действующем агрегате; 6) отсутствие высокой токсичности и взрывоопасности, присущих внедренным в производство карбонильным способам получения тех же металлов, заимствованным из зарубежной техники.

ВЫВОДЫ

1. В результате теоретических и экспериментальных исследований различных восстановительно-окислительных и других процессов, проведенных с целью разработки новых путей решения проблемы комплексного использования руд металлов железной группы, предложены весьма простые и эффективные методы их химического обогащения и переработки, основанные на теоретической схеме: восстановление — окисление — восстановление.

2. Экспериментально доказано, что предложенный принцип селективной активации подлежащих извлечению металлов с попутным понижением химической активности компонентов пустой породы руды методом комплексного прямого восстановления значительно повышает интенсивность и технико-экономическую эффективность процессов комплексной химической переработки полиметаллических руд металлов железной группы.

3. Разработанные новые методы химического обогащения и переработки полиметаллических железных руд обеспечивают возможность эффективного комплексного использования не только кондиционных, но и отвальных упорных силикатных руд, не использующихся вследствие отсутствия промышленных способов их обогащения и переработки.

4. Показаны технико-экономические преимущества разработанных методов.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
23. XI. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОХН 1944, 272.
2. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОТН 6, 891 (1946); 12, 1809 (1946).
3. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОТН 10, 1512 (1949).
4. Д. П. Богацкий и Г. Г. Уразов, Изв. АН СССР, ОТН 9, 108 (1955).
5. Г. Г. Уразов и Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 10.
6. Д. П. Богацкий, ДАН 45, 2, 65 (1944).
7. Д. П. Богацкий, Сб. научн. труд. МИЦМи 3, 6, 58 (1938).
8. Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОТН 12, 1809 (1946).
9. Г. Г. Уразов и Д. П. Богацкий, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1029.
10. Г. Г. Уразов, Металлургия никеля, ОНТИ, 1935.
11. И. Н. Плаксин и Д. М. Юхтанов, Гидрометаллургия, Металлургиздат, 1947.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

А. А. БАЛАНДИН, О. К. БОГДАНОВА и А. П. ЩЕГЛОВА

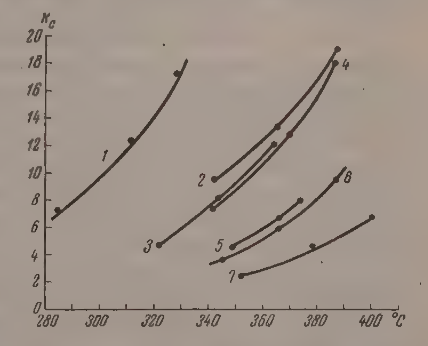
ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ СПИРТОВ НА КИНЕТИКУ ИХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

СООБЩЕНИЕ 3. СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СПИРТОВ

В предыдущих сообщениях [1, 2] были изложены результаты исследования кинетики дегидрогенизации этилового, н. пропилового, аллилового, изопропилового, н. бутилового, изоамилового и β-фенилэтилового спиртов на окисном катализаторе. Сводка полученных данных приведена в табл. 6,7 в [2]. Оказалось, что в отличие от известного прежде действия металлической меди на окисном катализаторе, тоже проводящем дегидрогенизацию избирательно, как скорость реакции, так и другие кинетические характеристики в заметной степени зависят от строения молекул дегидрируемых спиртов. Ниже рассматривается вопрос о закономерностях влияния строения молекул спиртов на кинетику их дегидрогенизации.

Влияние структуры на константу скорости реакции

Насколько влияет строение молекул спиртов на скорость их дегидрогенизации, видно из сопоставления данных сообщений [1, 2]. Так, температуры, при которых выходы альдегида или, соответственно, кетона одинаковы (30), различаются для изопропилового и н. пропилового спиртов на 64°, для н. пропилового и н. бутилового на 10°, для н. пропилового и аллилового — на 58°. В одинаковых условиях при 342° изопропиловый спирт реагирует на 55,0%, тогда как аллиловый — всего на 5,5%. Таким образом, исследованный окисный катализатор действует избирательно на молекулы различных спиртов.



Фиг. 1. Влияние температур на константу скорости дегидрогенизации. *1* — изопропиловый спирт; *2* — изоамиловый спирт; *3* — н. бутиловый спирт, *4* — н. пропиловый спирт, *5* — β-фенилэтиловый спирт; *6* — этиловый спирт; *7* — аллиловый спирт

В сложной величине — скорости реакции — рассмотрим сначала одну из ее составляющих — константу скорости реакции. На фиг. 1 по оси ординат отложены константы скорости дегидрогенизации семи исследованных спиртов, приведенные в сообщении [2], а по оси абсцисс — температура. Кривые фиг. 1 показывают, что различные спирты располагаются в определенном порядке и этот порядок зависит от их строения. Как видно из фиг. 1, константы скорости дегидрогенизации возрастают в следующей последовательности: аллиловый, этиловый, β-фенилэтиловый, н. пропиловый, н. бутиловый, изоамиловый и, наконец, изопропиловый спирты. Вторичный изопропиловый спирт дегидрируется с гораздо боль-

шей скоростью, чем первичный, н. пропиловый. Как известно, константа скорости — также величина сложная и согласно уравнению Аррениуса зависит от энергии активации ε и от константы действия k_0. В предыдущих исследованиях [1, 2] были определены ε и k_0 для разных спиртов; ниже рассматриваются в отдельности изменения ε и k_0 в зависимости от строения молекул спиртов.

Влияние структуры на энергию активации

Согласно мультиплетной теории [3], молекулы спиртов при дегидрогенизации соприкасаются с катализатором, который обозначим через K, своей реагирующей группой атомов [в схеме (I), заключенной в рамку]:

R₂, R₁ >C—O (H, H; K) → R₂, R₁ >C⋯O (K; H⋯K⋯H) → R₂, R₁ >C=O (K); H—H (K)   (1)

Общее выражение для энергии активации ε, данное в [4] для дегидрогенизации первичных спиртов, где в схеме (1) $R_2 = H$ превращается

$$\varepsilon \approx 0{,}75\,\{[Q_{CH} + Q_{OH} + a(R_1)] - [Q_{CK} + Q_{OK} + a'(K, R_1)] - -2Q_{HK} - \lambda(K)]\} \qquad (2)$$

Здесь Q — средние энергии связей между соответствующими атомами в молекуле и между атомами и катализатором, который обозначен через K; $a(R_1)$ — инкремент энергий связи Q_{CR} и Q_{OH} в молекуле, возникающий вследствие введения заместителя R_1 и являющийся функцией природы последнего; $a'(K, R_1)$ — аналогичный инкремент энергий связей атомов с катализатором Q_{CK}, Q_{OK}, Q_{HK}, причем инкремент зависит от природы как R_1, так и K; λ (K)— передает влияние атомов катализатора, окружающих активный центр, на энергии связей с катализатором. При замене одного заместителя другим с тем же K, ε изменится на δε, причем, как было показано и как это следует из уравнения (2),

$$\delta\varepsilon = 0{,}75\delta a(R_1) - 0{,}75\delta a'(K, R_1). \qquad (3)$$

Хорошо известно, что вследствие изменения электронной плотности заместители влияют на энергию связи. Так, для углеводородов энергии связи $C_2H_5 - H = 96$; n-$C_3H_7 - H = 100$; n-$C_4H_9 - H = 101$ и i-$C_3H_7 -$ $- H = 94$ *ккал.* [5]. Здесь и далее все энергетические величины отнесены к 1 *молю.* В то же время, как было показано прежде [6—8], при дегидрогенизации первичных спиртов на меди ε практически не изменяется при изменении числа атомов С от 1 до 5 в неразветвленной цепи R_1. Это означает, что $\delta\varepsilon = 0$ и что первый и второй члены в правой части уравнения (3) взаимно компенсируются.

У вторичных спиртов в схеме (1) появляется еще один заместитель R_2, поэтому в первом скобочном выражении уравнения (2) добавляется член $b(R_2)$ а во втором член $b(K, R_2)$. При переходе от первичного спирта к вторичному мы имеем

$$\delta\varepsilon = 0{,}75b(R_2) - 0{,}75b'(K, R_2), \qquad (4)$$

как это ясно из предыдущего. С этим находится в согласии наблюдание, что при переходе от первичных к вторичным спиртам при дегидрогенизации на меди происходит изменение ε.

При переходе от меди (K) к окисному катализатору (K_1) в уравнении (2) изменяются члены, зависящие от K, и поэтому для первичных спиртов изменение ε при таком переходе будет

$$\delta\varepsilon = -0{,}75\delta a'(K, R_1) - 0{,}75\delta\lambda(K). \qquad (5$$

Для окисного катализатора при изменении R_1 должно быть справедливо уравнение (3), где, однако, вместо K стоит K_1, и потому

$$\delta\varepsilon = 0,75\delta a(R_1) - 0,75\delta a'(K_1, R_1). \quad (6)$$

Как показывает настоящее исследование [1, 2], при изменении R_1 на окисном катализаторе $\delta\varepsilon \neq 0$, т. е. компенсация расстраивается. Это не противоречит теории, так как, сравнивая уравнение (3) и (6), видим, что они различаются вторыми членами в правой части. Причина декомпенсации будет рассмотрена далее.

Пусть имеем первичные спирты I и II, различающиеся природой R_1. Как было показано [4], при переходе от I к II

$$\delta\varepsilon < 0, \quad \text{если } \delta a < \delta a', \quad (7)$$

т. е., если соблюдается условие, что $a_{II} - a_I < a'_{II} - a'_I$. Таким образом, для спирта II энергия активации будет меньше, чем для спирта I; $\varepsilon\delta < 0$, если различия во влиянии заместителей меньше в исходных молекулах спиртов, чем в радикалах — их осколках, прикрепленных к катализатору, которые являются предельным состоянием промежуточного комплекса. В настоящей работе экспериментально найдены ε и $\delta\varepsilon$ при дегидрогенизации спиртов на окисном катализаторе.

Здесь наблюдаются следующие закономерности: как было указано выше, ε зависит от природы заместителей; кроме того, играет роль, в какое положение α или β вводятся заместители. В качестве исходного вещества для рассмотрения возьмем этиловый спирт, он имеет $\varepsilon = 17,7$ *ккал* (табл. 7 в [2]). Замещение в нем водорода, находящегося в α-положении, одной метильной группой снижает ε до 12,8 *ккал*, откуда $\delta\varepsilon = 4,9$ *ккал*. Это находится в согласии с уравнением (4). При замещении водорода этилового спирта в β-положении ε тоже изменяется и, кроме того, замечается влияние природы и строения заместителей. β-Замещение на фенильную группу повышает ε на 0,3 *ккал*, поскольку β-фенилэтиловый спирт имеет $\varepsilon = 18,0$ *ккал*. С другой стороны, β-замещение водорода на метильную группу понижает ε на 2,1 *ккал*, поскольку н. пропиловый спир имеет $\varepsilon = 15,6$ *ккал*; замещение на этильную группу понижает ε на 1,2 *ккал*, поскольку н. бутиловый спирт имеет $\varepsilon = 16,3$ *ккал*. Дальнейшее удлинение и разветвление цепи в изоамиловом спирте, где $\varepsilon = 12,9$ *ккал*, т. е. произведено β-замещение на два радикала — метил и этил, еще сильнее снижает ε — на 4,8 *ккал* по сравнению с этиловым спиртом. Замещение двух атомов водорода в β-положении последнего на группу $> CH_2$ оставляет ε почти без изменения (для аллилового спирта $\varepsilon = 17,5$ *ккал*). Возможно, что образование двойной связи повышает ε, подобно появлению бензольной групировки в фенилэтиловом спирте, а введение атома углерода, хотя бы и в виде радикала метилена, уменьшает ε, и эти два влияния взаимно компенсируются.

Из сказанного следует, что удлинение углеводородной цепи в первичном спирте понижает ε для рассматриваемой реакции. Действительно, для C_2H_5OH $\varepsilon = 17,7$; для C_3H_7OH $\varepsilon = 15,6$; для C_4H_4OH $\varepsilon = 16,3$; для $C_5H_{11}OH$ $\varepsilon = 12,9$ *ккал*. Несколько выходит из ряда н. бутиловый спирт, для которого понижение ε меньше, чем для н. пропилового. Подобное отступление в ε для н. бутилового спирта наблюдалось также в другой работе [9], где была сделана попытка его объяснения частичным образованием бутадиена.

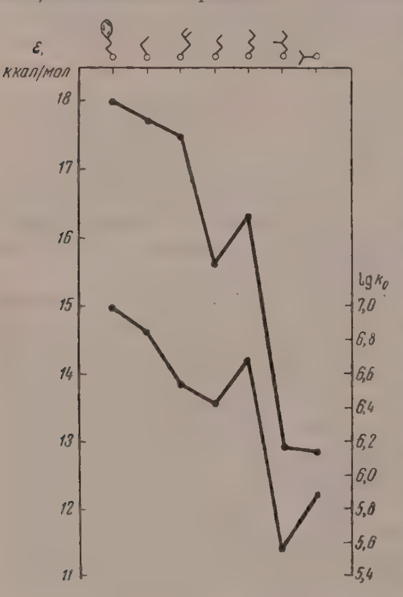
Влияние замещения в α- и β-положении на энергию активации дегидрогенизации спиртов на окисном катализаторе имеет аналогию в подобном влиянии их при дегидратации спиртов [8, 10].

Вместе с тем изменения ε в исследуемом процессе носят скорее характер поправок; энергии активации дегидрогенизации различных спиртов держатся довольно постоянными, изменяясь максимум от 18,0 до 12,7 *ккал*,

а обычно гораздо меньше. Поэтому прежний вывод о том, что при дегидрогенизации спирты ориентируются реагирующей группой к катализатору [3, 6], сохраняется, подтверждаясь на новом экспериментальном материале.

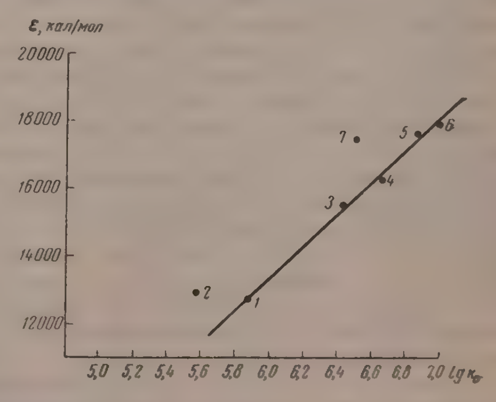
Влияние структуры на константу действия

Константа действия k_0 изменяется параллельно с ε (фиг. 2), где $\lg k_0$ отложено на том же графике, что и ε, но в другом масштабе. Как и в случаях, известных прежде [11—13], k_0 оказывается связанным с ε логарифмической зависимостью (фиг. 3). На фиг. 3 данные для пяти спиртов хорошо укладываются на прямую $\varepsilon = a \lg k_0 + в$, где $a = 3{,}2.10^3$, $в = 4500$ *ккал*; для двух спиртов (изоамилового и аллилового) имеются небольшие отступления, по-видимому, связанные со структурными причинами. Физический смысл константы a состоит в том, что a — обратная величина так называемого параметра рассеяния активных центров [12, 14]. В отличие от случаев, наблюдавшихся прежде, теперь $в \neq 0$, что, очевидно, не противоречит теории, см. [12, 14].



Фиг. 2. Энергия активации ε и логарифм константы действия $\lg k_0$ при дегидрогенизации различных спиртов

Соблюдение логарифмической зависимости или Θ-правила, как она иногда называется, в данном случае представляет особенный интерес, так как опыты со всеми спиртами проводились на одном и том же образце катализатора, постоянство активности которого проверялось. Следовательно, поверхность катализатора была всегда одной и той же. Кроме того, сравнивались константы скорости, а не выходы на пропущенное вещество. Таким образом, существование логарифмической зависимости находит достаточно строгое экспериментальное подтверждение.



Фиг. 3. Логарифмическая зависимость между ε и k_0 при дегидрогенизации различных спиртов над окисным катализатором (нумерация спиртов та же, что на фиг. 1)

Мы видим, что кинетические характеристики дегидрогенизации спиртов изменяются закономерно. Обратимся теперь к данным по адсорбции на активных центрах дегидрогенизации.

Влияние структуры на свободную энергию и равновесие вытеснения

Относительные адсорбционные коэффициенты кислородсодержащих продуктов дегидрогенизации z_2 (т. е. отношения адсорбционных коэффициентов альдегида или кетона и соответствующего спирта) являются константами равновесия адсорбционного вытеснения альдегидами (или кетонами) A_2 соответствующих спиртов A_1 с каталитически активной поверхности S [15].

$$A_1S\,(\text{пов.}) + A_2\,(\text{газ}) = A_2\,(\text{пов.}) + A_1\,(\text{газ}). \tag{8}$$

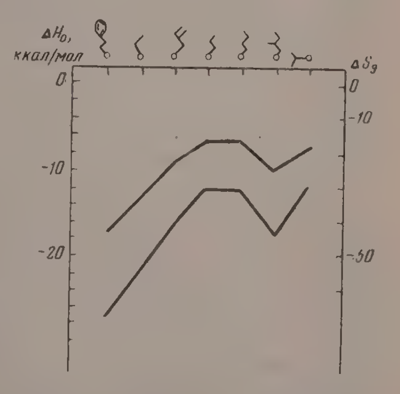
Такая трактовка величин z_2 подтверждается опытами с мечеными атомами [16]. С продвижением по гомологическому ряду z_2 возрастают (см. табл. 7 в [2]). Так, для CH_3CHO $z_2 = 2{,}3$; для C_2H_5CHO $z_2 = 3{,}4$; для n-C_3H_7CHO $z_2 = 3{,}5$; для i-C_4H_9CHO $z_2 = 5{,}7$. Очевидно в таком же порядке изменяются и ΔF. См. уравнение (2) в [1] и табл. 7. в [2]. В этом отношении окисный катализатор отличается от металлической меди, где z_2 в гомологическом ряду держатся постоянными [7, 8] и где $\Delta F = 0$[17].

Влияние структуры на теплоту адсорбционного вытеснения — ΔH

Изменение теплосодержания при адсорбционном вытеснении с активных центров дегидрогенизации ΔH тоже оказывается различным для спиртов различного строения, см. табл. 7 в [1] и табл. 5 в [2]. Сравнивая ΔH для различных спиртов, замечаем, что адсорбционно наиболее активны атомы кислорода, а также кратные связи между углеродными атомами. Действительно, взяв снова в качестве эталона этиловый спирт, имеем, что по мере уменьшения процентного содержания кислорода в спирте теплота вытеснения $-\Delta H$ сначала понижается. Так, для C_2H_5OH $-\Delta H = 22{,}1$; для C_3H_7OH $-\Delta H = 11{,}2$; для i-C_3H_7OH $-\Delta H = 11{,}0$; для C_4H_9OH $-\Delta H = 11{,}4$, а для $C_5H_{11}OH$ $-\Delta H$ повышается; $-\Delta H = 17{,}5$ *ккал*. По-видимому, здесь у изоамилового спирта сказывается двойное замещение при β-углеродном атоме. Введение двойной связи — переход от н. пропилового — ($\Delta H = 11{,}2$) к аллиловому спирту — ($\Delta H = 16{,}4$), а также введение бензольного кольца — переход от этилового спирта к β-фенилэтиловому, $-\Delta H = 27{,}5$ *ккал* повышают теплоту адсорбционного вытеснения.

Влияние структуры на изменение энтропии при адсорбционном вытеснении

При одной температуре, например, при 345°, ΔS изменяется параллельно ΔH; это видно из фиг. 4. Даже в случае изоамилового спирта, который отступает от предыдущей закономерности, параллелизм между ΔH и ΔS сохраняется. Следует заметить, что существование параллелизма между ΔH и ΔS уже отмечалось ранее для некоторых близких между собой химических реакций [18]. Здесь такая правильность впервые обнаружена и для адсорбционных процессов, происходящих на каталитически-активных центрах.



Фиг. 4. Параллелизм между ΔH и ΔS для процесса адсорбционного вытеснения на каталитически активных центрах

Естественно поставить вопрос, существует ли зависимость между ε и ΔH или же между $\lg k_0$ и ΔS? Данные настоящей работы указывают на то, что в некоторых случаях существует антибатность между этими величинами, хотя это и не всегда верно. Как видно из сравнения фиг. 2 и 4, антибатность между ΔH и ε (а также между ΔS и $\lg k_0$) наблюдается для спиртов: фенилэтилового, этилового, аллилового, н. пропилового и, может быть, н. бутилового; однако из этого ряда выпадают спирты — изоамиловый и изопропиловый. Дальнейшее накопление материала позволит решить данный вопрос.

О роли водородной связи при дегидрогенизации над окислами

В результате настоящего исследования возникает следующий важный вопрос, чем объясняется то, что и константа скорости реакции дегидрогенизации и адсорбционные коэффициенты (а следовательно, и составляющие их величины) для различных спиртов и альдегидов остаются постоянными на меди и изменяются в зависимости от химического строения на окисном катализаторе? Ответ мы усматриваем в образовании промежуточного соединения, в котором спирт связан с окислом водородной связью. Такое соединение не представляет собой каталитически-активной формы, но образование его сильно влияет на катализ. При образовании спиртов и альдегидов на меди подобного соединения не образуется, потому что металлы не образуют сколько-нибудь прочной водородной связи. При адсорбции спирта ROH на окисле образуется водородная связь с кислородом окисла ROH...OMe. При адсорбции на окисле альдегида или кетона, не содержащих гидроксильной группы, водородная связь опять не образуется.

Под влиянием появления нового фактора — промежуточного соединения с водородной связью — изменяется профиль потенциальной поверхности реакции; при дегидрогенизации над окислами происходит декомпенсация в выражении (6) и изменяются кинетические характеристики дегидрогенизации спиртов при изменении их строения. Вследствие появления водородной связи при адсорбции спирта нарушается также сходство его адсорбционного комплекса с адсорбционным комплексом альдегида, которое наблюдалось на меди. В константе равновесия адсорбционного вытеснения (относительном адсорбционном коэффициенте) соответствующие множители уже не сокращаются, тогда как в случае меди они сокращались [19]. Поэтому на окислах с изменением строения изменяются также и адсорбционные характеристики.

Заметим, что к расчету энтропии адсорбции возможно подойти с точки зрения моделей и вытекающих из них значений сумм состояний [20], что было сделано для дегидрогенизации спиртов на меди [19]; это — интересная задача для дальнейших теоретических рассмотрений.

Приведенное экспериментальное исследование показывает, что избирательное действие катализатора на скорость реакции — суммарный эффект, слагающийся из избирательного действия катализатора на ε и k_0 реакции и на ΔH и ΔS адсорбции. Как показывает теория, эти величины в свою очередь являются сложными [см. уравнение (2) и др.].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что строение молекул спиртов закономерно влияет на энергию активации и на константу действия реакции дегидрогенизации, а также на изменения теплосодержания и энтропии адсорбционного вытеснения на окисном катализаторе.

2. Подтверждено существование логарифмической зависимости между энергией активации и константой действия.

3. Показано существование параллелизма между изменениями теплосодержания и энтропии при адсорбционном вытеснении молекул спиртов соответствующими альдегидами или кетонами с активных центров дегидрогенизации.

4. Высказаны соображения о роли водородной связи при дегидрогенизации на окислах.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23. VII 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. К. Богданова, А. А. Баландин и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 787.
2. Те же, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 795.
3. А. А. Баландин, Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности М., 1955, стр. 441.
4. А. А. Баландин, ДАН 97, 667 (1954).
5. T. L. Cottrell, The Strengths of Chemical Bonds, L., 1954.
6. W. G. Palmer, F. H. Constable, Proc. Roy. Soc. A, 107, 255, (1925).
7. А. А. Баландин, ЖФХ 14, 1160 (1940).
8. А. Х. Борк, ЖФХ, 14, 1289 (1940).
9. А. А. Баландин и А. А. Толстопятова, ДАН 94, 49 (1954).
10. H, Dohse, Z. phys. Chem. (B), Bodenstein Festb., 533 (1931).
11. А. А. Баландин, ЖФХ 4, 251 (1933).
12. Г. М. Шваб, Катализ с точки зрения хим. кинетики, Л., 1934, стр. 174.
13. С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неодн. поверхности, М.—Л., 1948.
14. А. А. Баландин, ДАН 93, 55, 272, 475 (1953).
15. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН 4, 723 (1955).
16. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова и Е. И. Попов, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 157.
17. А. А. Баландин, ДАН 63, 33 (1948).
18. Г. Паркс и Г. Хаффман, Свободная энергия органических соединений ОНТИ, 1936.
19. А. А. Баландин, ДАН 63, 535 (1948).
20. Ч. Кембол, Катализ. Вопросы теории и методики исследования ИЛ, М., 1955, стр. 256.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

О РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ СВЯЗИ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ АДСОРБЦИИ НА ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Доклад на Международном конгрессе по катализу в Филадельфии (США), сентябрь 1956 г.

Химическая адсорбция, с которой обычно мы имеем дело в катализе, отличается от так называемой физической адсорбции природой сил, удерживающих адсорбированную молекулу на поверхности адсорбента. Если адсорбционные силы являются силами Ван-дер-Ваальса, силами электростатической поляризации или силами электрического изображения, то мы говорим о «физической адсорбции». Если же силы, ответственные за адсорбцию, химической природы (силы обменного типа), то мы имеем дело с так называемой «химической адсорбцией».

При теоретическом рассмотрении физическая и химическая адсорбции требуют существенно различного подхода к задаче. При физической адсорбции действие адсорбента на адсорбат может рассматриваться как слабое возмущение, и задача может решаться в рамках теории возмущений. При химической адсорбции адсорбированная молекула и решетка адсорбента образуют единую квантово-механическую систему и должны рассматриваться как одно целое. В этом случае адсорбция представляет собой химическое соединение молекулы с кристаллом.

Мы рассмотрим здесь простейший случай химической адсорбции — адсорбцию одновалентного электроположительного атома A (т. е. атома, обладающего одним электроном сверх замкнутой оболочки) на ионном, кристалле типа MR (где M — символ металла; R — символ металлоида), построенном из ионов M^+ и R^-. Результаты могут быть перенесены на случай любой бинарной решетки, в которой к ионным связям примешаны в той или иной степени связи гомеополярного типа. Большинство полупроводников, являющихся катализаторами (окислы, сульфиды), обладают решетками такого типа. Кроме того, все дальнейшие соображения в полной мере могут быть перенесены на случай одновалентного электроотрицательного атома, т. е. атома, характеризующегося не избытком, а недостатком электрона в замкнутой оболочке (в этом случае, однако, всюду в дальнейшем слова «электрон» и «дырка» должны быть поменены местами), а также на случай любого радикала, обладающего одной свободной валентностью. Такие свободные атомы или радикалы могут появляться на поверхности при адсорбции насыщенной молекулы, в результате диссоциации (как это часто бывает) такой молекулы в момент адсорбции. Адсорбции насыщенных молекул будет посвящено следующее сообщение *.

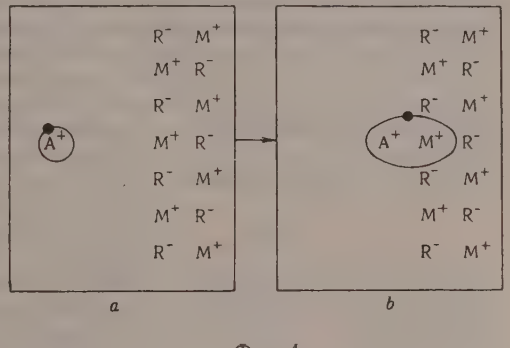
В работах автора [1—5] было показано, что возможны три типа связи атома A с решеткой MR, которые мы условно назвали «слабой» гомеополярной связью, «прочной» гомеополярной связью и ионной связью. Рассмотрим каждый из этих типов связи.

---

* См. стр. 924.

«СЛАБАЯ» ГОМЕОПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

Будем игнорировать электронный и дырочный газы, всегда присутствующие в тех или иных концентрациях в кристалле (это предположение будет снято в дальнейшем) и будем рассматривать ионы M^+ и R^- решетки как точечные заряды. При таком приближении мы имеем дело с одноэлектронной задачей. Единственный электрон — это валентный электрон атома А. Пока атом А находится достаточно далеко от поверхности кристалла, его валентный электрон является его собственностью. Если же атом А приближен к поверхности, то его электрон принадлежит теперь не только ему: он принадлежит, строго говоря, всей системе в целом (фиг. 1). Расчет показывает, что если атом А посажен на положительный ион M^+ решетки, как это изображено на фиг. 1, *b*, то валентный электрон атома А оказывается в большей или меньшей степени затянутым с атома А в решетку. Иначе говоря, электронное облако, окружающее положительный остов атома А и обладавшее в случае изолированного атома сферической симметрией, оказывается теперь деформированным и в некоторой степени втянутым в решетку.



Фиг. 1

Волновая функция для нашего электрона строится как линейная комбинация из волновых функций атома А и всех атомов М нашей решетки. Можно показать, что такая волновая функция имеет затухающий характер: она спадает внутри решетки по мере удаления от того иона M^+, который является центром адсорбции. Затягиванием электронного облака в решетку и обуславливается связь между адсорбированным атомом А и кристаллом. Можно показать, что чем сильнее это затягивание (а оно зависит от природы атома и от природы решетки), тем прочнее связь. Это затягивание приводит, между прочим, к тому, что атом А, находясь в адсорбированном состоянии, приобретает некий дипольный момент. Заметим, что величина этого дипольного момента, имеющего чисто квантово-механическое происхождение, может превышать, как это можно показать, на несколько порядков величину дипольного момента, индуцируемого при физической адсорбции.

Таким образом, связь атома А с решеткой осуществляется за счет валентного электрона атома А. Мы получаем связь того же типа, как в молекулярном ионе H_2^+. Это — одноэлектронная связь. Заметим, что валентный электрон атома А остается при этом неспаренным, т. е. адсорбированный атом А сохраняет свою валентность ненасыщенной.

Связь такого типа будем называть «слабой» гомеополярной связью. Адсорбированный атом А, находящийся в состоянии «слабой» гомеополярной связи с поверхностью, представляет собой структурный дефект, нарушающий строго периодическую структуру поверхности. По отношению к свободным электронам и дыркам кристаллической решетки этот структурный дефект играет двоякую роль; он является, вообще говоря, как центром локализации для свободного электрона, так и центром локализации для свободной дырки.

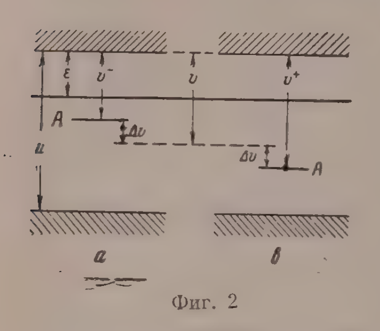
Локализация электрона или локализация дырки на адсорбированном атоме А, находящемся в состоянии «слабой» гомеополярной связи с кри-

сталлом, приводит, как увидим ниже, к изменению характера связи атома с кристаллом. «Слабая» гомеополярная связь в результате локализации электрона переходит в «прочную» гомеополярную связь, а при локализации дырки — в ионную связь.

«ПРОЧНАЯ» ГОМЕОПОЛЯРНАЯ СВЯЗЬ

Рассмотрим задачу о поведении свободного электрона в решетке, на поверхности которой адсорбирован атом A, находящийся в состоянии «слабой» гомеополярной связи с поверхностью. Мы имеем в данном случае двухэлектронную задачу: валентный электрон атома A, осуществляющий связь, плюс свободный электрон решетки.

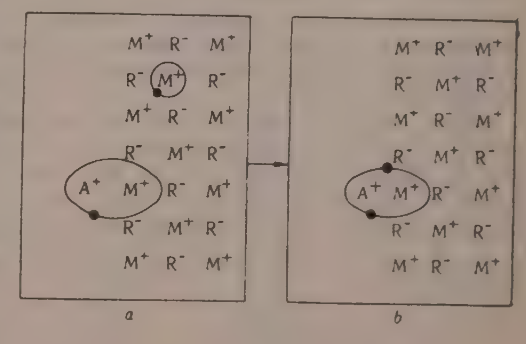
Можно показать, что такой адсорбированный атом является «ловушкой» для свободного электрона, странствующего в зоне проводимости. В энергетическом спектре кристалла такой атом изображается акцепторным локальным уровнем, как это изображено на фиг. 2, *a*, где $\bar{v}$ — есть энергия сродства адсорбированного атома A к свободному электрону в решетке. Выпадение свободного электрона из зоны проводимости на локальный уровень A означает локализацию этого электрона около адсорбированного атома A. Можно показать, что степень локализации тем больше, чем глубже расположен локальный уровень (т. е. чем больше $\bar{v}$ на фиг. 2, *a*).



Фиг. 2

Положение уровня A (т. е. расстояние $\bar{v}$ на фиг. 2, *a*) определяется природой решетки и природой адсорбированного атома. При прочих равных условиях оно зависит от расстояния между атомом A и поверхностью кристалла. По мере отдаления атома A от поверхности акцепторный локальный уровень (фиг. 2, *a*) подтягивается, как это можно показать, к зоне проводимости ($\bar{v}$ уменьшается), а электрон решетки, сидящий на этом уровне, постепенно делокализуется, т. е. его волновая функция становится все более и более размазанной. В пределе, при бесконечном удалении атома A от поверхности, локальный уровень оказывается втянутым в зону; сидящий на нем электрон оказывается таким образом полностью делокализованным и тем самым возвращенным в семейство свободных электронов.

Заметим, что свободный электрон в решетке может трактоваться как свободная положительная валентность, блуждающая по кристаллу. Действительно, наличие свободного электрона в решетке MR означает, что один из ионов M^+ решетки превращен в нейтральный атом M. Это состояние нейтральности может перемещаться по решетке, передаваясь с одного иона M^+ на соседний ион M^+. Ион M^+ имеет замкнутую электронную оболочку, т. е. имеет структуру благородного газа. Свободный электрон в решетке представляет собой, таким образом, лишний электрон,



Фиг. 3

посаженный на ион M^+ сверх замкнутой оболочки, и выполняет, следовательно, функцию свободной валентности.

Если адсорбированный атом A, связанный с поверхностью «слабой» гомеополярной (т. е. одноэлектронной) связью, захватывает свободный электрон решетки, то этот электрон спаривается с валентным электроном атома A и одноэлектронная связь переходит в более прочную двухэлектронную связь (фиг. 3). Атом A и электрон решетки оказываются связанными при этом силами обменного типа. Эти обменные силы и являются в данном случае адсорбционными силами, удерживающими атом A на поверхности, и, вместе с тем, удерживающими электрон решетки около атома A. Мы получаем связь того же типа, как в молекуле H_2.

Такую двухэлектронную связь, в которой принимает участие электрон решетки, заимствованный из семейства свободных электронов, мы называем «прочной» гомеополярной связью. Заметим, что в состоянии «прочной» гомеополярной связи валентность атома A насыщена; она насыщена свободной валентностью поверхности. При этом адсорбированный атом (в совокупности с адсорбционным центром) представляет собой электрически заряженное образование, как это видно, например из фиг. 3, *b*.

ИОННАЯ СВЯЗЬ

В теории твердого тела хорошо известны структурные дефекты, выполняющие одновременно как акцепторные, так и донорные функции. Примером может служить образование, называемое F-центром (электрон в вакантном металлоидном узле). F-центр, как известно, может захватывать свободный электрон, превращаясь при этом в так называемый F′-центр. В этом случае F-центр выступает в роли акцептора и по отношению к свободному электрону решетки может быть изображен акцепторным локальным уровнем. В то же время F-центр может отдавать свой электрон зоне проводимости или захватывать свободную дырку из валентной зоны. В этом случае мы имеем дело с диссоциацией F-центра, приводящей к обесцвечиванию кристалла. При этом F-центр выступает в роли донора и может быть изображен донорным локальным уровнем.

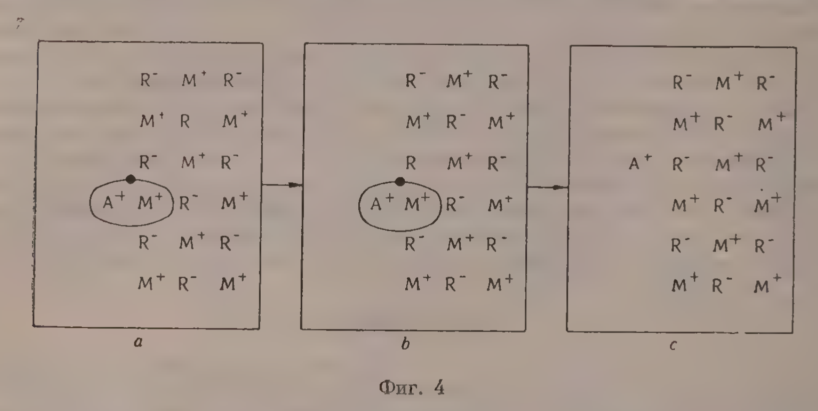
Атом A, адсорбированный на поверхности ионного кристалла и находящийся в состоянии «слабой» гомеополярной связи с поверхностью, представляет собой структурный дефект именно такого сорта. Обладая сродством к электрону, он обладает в то же время сродством к дырке, т. е. может быть изображен как акцепторным, так и донорным локальным уровнем, как это изображено на фиг. 2, *в*. Электрон, сидящий на локальном уровне A, фиг. 2, *в* — это не посторонний для атома A электрон, т. е. не электрон кристаллической решетки, а собственный (валентный) электрон атома A. Здесь v^+ — энергия ионизации адсорбированного атома A, а $(u-v^+)$ — энергия сродства атома A к свободной дырке.

Заметим, что наличие дырки в кристалле MR означает, как правило, наличие нейтрального атома R среди ионов R^- решетки. Такое нейтральное состояние, конечно, не локализовано, а способно блуждать по решетке, передаваясь с одного иона R^- на соседний ион R^-. Таким образом, дырка представляет собой отсутствие электрона у одного из ионов R^-. Поскольку ион R^- обладает замкнутой электронной оболочкой, а наличие дырки означает, что один электрон изъят из этой замкнутой оболочки, то дырка в решетке может трактоваться, следовательно, как отрицательная свободная валентность. Локализация дырки около адсорбированного атома A, находящегося в состоянии «слабой» гомеополярной связи с решеткой, приводит к разрушению этой связи и к образованию связи ионного типа, как это изображено на фиг. 4.

В случае ионной связи, как и в случае «прочной» гомеополярной связи, валентность атома A насыщена в отличие от «слабой» гомеополярной связи, при которой валентность атома A остается ненасыщенной.

В случае ионной связи, однако, положительная валентность атома A насыщена не положительной (как это было при «прочной» гомеополярной связи), а отрицательной валентностью поверхности. При этом адсорбированный атом оказывается положительно заряженным (ионизованным).

Взаимное насыщение двух одноименных валентностей (положительная валентность атома A плюс свободная положительная валентность поверхности) приводит, как обычно, к образованию гомеополярной

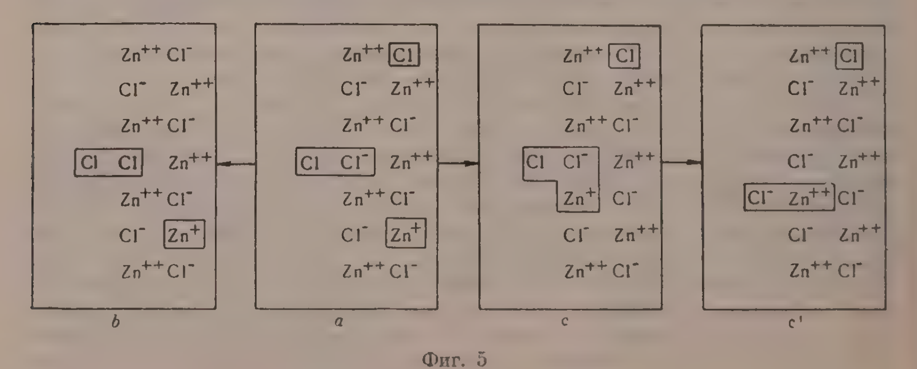


Фиг. 4

связи; взаимное насыщение двух разноименных валентностей (положительная валентность атома A плюс свободная отрицательная валентность поверхности) — к образованию ионной связи. Если при переходе из состояния «слабой» в состояние «прочной» гомеополярной связи адсорбированный атом A выступает в роли акцептора, то при переходе из состояния «слабой» гомеополярной связи в состояние ионной связи тот же атом выступает в роли донора.

РАВНОВЕСИЕ МЕЖДУ РАЗЛИЧНЫМИ ФОРМАМИ ХЕМОСОРБЦИИ

Таким образом, мы приходим к различным формам хемосорбции, отличающимся характером связи адсорбированного атома с решеткой адсорбента. В качестве примера рассмотрим адсорбцию атома Cl на кристалле $ZnCl_2$, который можно представлять себе построенным из ионов Zn^{++} и Cl^-. Заметим, что в таком кристалле наличие свободного электрона



Фиг. 5

означает наличие иона Zn^+ среди ионов Zn^{++} решетки, а наличие свободной дырки означает наличие нейтрального атома Cl среди ионов Cl^-. На фиг. 5 представлены различные формы хемосорбции атома Cl на

кристалле $ZnCl_2$: «слабая» гомеополярная связь (фиг. 5, *a*), «прочная» гомеополярная связь (фиг. 5, *b*) и ионная связь (фиг. 5, *c* или 5, *c'*). В данном случае «прочная» гомеополярная связь осуществляется в результате привлечения дырки, а ионная связь — в результате привлечения электрона.

Различные формы хемосорбции могут переходить друг в друга. Иначе говоря, адсорбированный атом, оставаясь в адсорбированном состоянии, может переходить из состояния с одним типом связи в состояние с другим типом связи, что означает локализацию (или делокализацию) свободного электрона или свободной дырки около адсорбированного атома.

Рассмотрим случай установившегося электронного равновесия. Пусть из общего числа N атомов, адсорбированных на единице поверхности, N^0 атомов находится в электрически нейтральном состоянии, N^- атомов связано с электроном, N^+ атомов связано с дыркой. Очевидно,

$$N^0 + N^- + N^+ = N$$

Примем обозначения:

$$\eta^0 = \frac{N^0}{N}, \quad \eta^- = \frac{N^-}{N}, \quad \eta^+ = \frac{N^+}{N}.$$

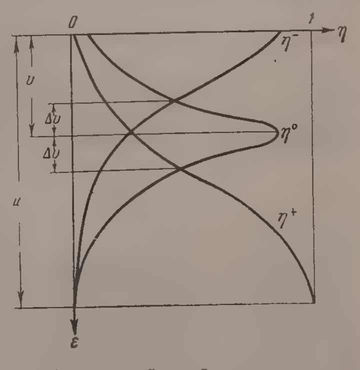
Эти величины характеризуют относительное содержание различных форм адсорбции или, иначе говоря, вероятности того, что адсорбированный атом будет находиться в том или ином состоянии (характеризующимся тем или иным типом связи с поверхностью).

Исходя из формул статистики Ферми, мы получаем для этих вероятностей следующие выражения:

$$\left.\begin{aligned} \eta^0 &= \frac{1}{1 + 2e^{-\frac{\Delta v}{kT}} \mathrm{Ch}\left(\frac{v-\varepsilon}{kT}\right)} \\ \eta^- &= \frac{e^{\frac{v-\varepsilon}{kT} - \frac{\Delta v}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta v}{kT}} \mathrm{Ch}\left(\frac{v-\varepsilon}{kT}\right)} \\ \eta^+ &= \frac{e^{\frac{\varepsilon-v}{kT} - \frac{\Delta v}{kT}}}{1 + 2e^{-\frac{\Delta v}{kT}} \mathrm{Ch}\left(\frac{v-\varepsilon}{kT}\right)} \end{aligned}\right\}$$

Здесь ε — уровень химического потенциала, отсчитываемый от дна зоны проводимости; смысл обозначений v и Δv ясен из фиг. 2.

Мы видим, что относительное содержание различных форм адсорбции, соответствующее равновесию, определяется (при прочих равных условиях) положением уровня химического потенциала ε. Зависимость η^0, η^-, η^+ от ε изображена на фиг. 6. При перемещении уровня ε сверху вниз (от зоны проводимости к валентной зоне) η^- монотонно падает, η^+ монотонно возрастает, а η^0 проходит через максимум.



Фиг. 6

Положение уровня химического потенциала зависит, помимо всего прочего, от общего числа атомов N, адсорбированных на единице поверхности. Таким образом, относительное содержание различных форм адсорбции зависит от степени заполнения поверхности. Иначе говоря, вероятность того, что данный атом будет нахо-

диться в состоянии с данным типом связи, зависит от того, сколько вообще атомов адсорбировано на поверхности. Таким образом, каждый адсорбированный атом как бы чувствует присутствие остальных атомов, хотя непосредственное силовое взаимодействие между ними отсутствует (нами игнорируется).

Положение уровня химического потенциала зависит также от природы и концентрации примесей, содержащихся внутри кристалла. При увеличении содержания акцепторной примеси уровень ε сдвигается вниз; донорная примесь действует противоположным образом. Таким образом, относительное содержание различных форм адсорбции зависит от природы и количества примесей, введенных внутрь кристалла. Таким путем свойства объема отражаются на свойствах поверхности.

Заметим, что в так называемой „Randschichttheorie der Adsorption" (я имею в виду работы Эгрен и Дюга [6], Вейца [7], Жермэна [8], Энгеля и Хауффе [9]) принимается во внимание лишь ионная форма адсорбции, в то время как другие возможные формы адсорбции вовсе игнорируются. Тем самым исключается возможность изменения характера связи адсорбированного атома с поверхностью адсорбента во время пребывания атома в адсорбированном состоянии.

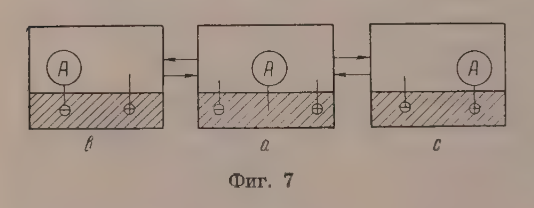
ЗАРЯЖЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ. РЕАКЦИОНАЯ СПОСОБНОСТЬ АДСОРБИРОВАННЫХ АТОМОВ

От относительного содержания различных форм адсорбции зависит степень заряженности поверхности, т. е. величина и знак суммарного электрического заряда, сосредоточенного на поверхности. Этот суммарный заряд равен

$$e\,(\eta^+ - \eta^-)\,N,$$

где e — абсолютная величина заряда электрона. (Согласно Randschichttheorie этот заряд равен $\pm eN$). При перемещении уровня ε сверху вниз на фиг. 6 алгебраическая величина этого суммарного заряда мототонно возрастает. При $\varepsilon < v$ поверхность заряжена отрицательно; при $\varepsilon > v$ она заряжена положительно; при $\varepsilon = v$ она остается электрически нейтральной, несмотря на присутствие на ней адсорбированных атомов.

Адсорбированный атом обладает, естественно, различной реакционной способностью в зависимости от того, каков характер его связи с поверхностью. Действительно, при «прочной» гомеополярной связи и при ионной связи адсорбированный атом сидит на поверхности в форме валентно-насыщенного образования (фиг. 7, *в* и *с*); при «слабой» гомеополярной связи он представляет собой свободный поверхностный радикал (фиг. 7, *а*). В первом приближении можно считать, что только те из адсорбированных атомов реакционноспособны, которые находятся в этом последнем состоянии. При этом величина η^0 может рассматриваться как характеристика реакционной способности адсорбированного атома.



Фиг. 7

Факторы, сдвигающие уровень химического потенциала в кристалле, тем самым изменяют реакционную способность η адсорбированных атомов и таким образом изменяют каталитическую активность поверхности. Мы видим, что реакционная способнось η^0 оказывается зависящей от степени заполнения поверхности, а также от природы и количества примеси, содержащейся в объеме кристалла. Таким путем раскрывается механизм промотирующего и отравляющего действия примесей. Заметим, что

этот механизм не может быть уложен в рамки Randschichttheorie, согласно которой все адсорбированные атомы всегда находятся в одном и том же состоянии и в которой само понятие «реакционной способности» (в том виде, в каком оно было введено нами выше) вообще теряет смысл.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможность осуществления различных типов связи одного и того же атома с одним и тем же адсорбентом есть характерная черта хемосорбции. Этим хемосорбция, представляющая собой химическое соединение постороннего атома с твердым телом, отличается от обычных химических соединений, осуществляющихся между атомами или группами атомов при образовании из них молекул. Связь между двумя атомами (или двумя группами атомов) внутри молекулы всегда имеет вполне определенный характер, однозначно определяемый природой обоих компонентов, вступающих в связь.

Существование различных типов связи при хемосорбции атома A на ионном кристалле MR обусловлено в конечном счете наличием в таком кристалле свободных электронов и дырок, которые выполняют функции свободных положительных и отрицательных валентностей соответственно и которые могут быть привлечены (или могут быть не привлечены) к участию в связи.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10.X.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 21, 1317 (1947).
2. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 26, 1462 (1952).
3. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 28, 422 (1954).
4. Ф. Ф. Волькенштейн и С. З. Рогинский, ЖФХ 29, 485 (1955).
5. Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», Изд. АН СССР, М., 1955, 8, 79.
6. P. Aigrain, C. Dugas, Z. Elektrochem, 56, 363 (1952).
7. P. B. Weiz, J. Chem. phys. 21, 1531 (1953).
8. J. E. Germain, C. r. 238, 236, 245 (1954); J. Chim. phys. 51, 263 (1954).
9. H. J. Engel, K. Hauffe, Z. Elektrochem. 57, 762 (1953); H. J. Engel, Halbleiterprobleme, № 1, 249 (1954). K. Hauffe, Ang. Chem. 67, 189 (1955);

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

Ф. Ф. ВОЛЬКЕНШТЕЙН

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Доклад на международном конгрессе по катализу в Филадельфии (США), сентябрь 1956 г.

Всякая гетерогенная каталитическая реакция всегда включает в себя в качестве обязательных стадий стадию адсорбции и десорбции. Газовые молекулы сперва адсорбируются на поверхности твердого тела, затем, оставаясь в адсорбированном состоянии, вступают в реакции между собой или с молекулами, налетающими из газовой фазы, после чего продукты реакции десорбируются. Таким образом, каталитическая реакция — это реакция, протекающая на поверхности раздела двух фаз (твердой и газообразной).

Основная задача теории катализа заключается в ответе на вопрос: почему перенос реакции из газовой фазы на поверхность твердого тела приводит к ускорению реакции? Чтобы ответить на этот вопрос, надо прежде всего выяснить, что представляет собой первая стадия всякого гетерогенного каталитического процесса — стадия адсорбции.

В предыдущем сообщении* была рассмотрена адсорбция одновалентных атомов и свободных радикалов на поверхности полупроводника. В настоящем сообщении мы рассмотрим адсорбцию насыщенных молекул [1—6].

СВОБОДНЫЕ ВАЛЕНТНОСТИ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

В предыдущем сообщении было показано, что свободные электроны и дырки кристаллической решетки могут участвовать в образовании химических связей адсорбированных атомов с решеткой адсорбента, выполняя при этом функции соответственно положительных и отрицательных свободных валентностей. Эти свободные валентности являются основными действующими лицами в гетерогенном каталитическом процессе; им могут быть приписаны следующие свойства.

1. Каждая свободная валентность имеет некоторую среднюю продолжительность жизни, т. е. валентности способны возникать и исчезать. Кристалл непрерывно порождает и поглощает валентности. В идеальном кристалле одновременно с положительной валентностью всегда рождается отрицательная валентность. Исчезновение валентностей также происходит парами и представляет собой рекомбинацию электрона и дырки.

2. Другим свойством свободных валентностей является то, что эти валентности не локализованы в решетке, а способны свободно блуждать по кристаллу. Это означает, что свободную валентность равновероятно встретить в любом месте кристалла.

3. Отметим еще третье свойство свободных валентностей. Равновесная концентрация свободных валентностей в кристалле зависит не только от природы кристалла, но также и от условий; она возрастает при увеличении температуры и может быть искусственно увеличена или уменьшена

* См. стр. 916,

в результате внешних воздействий на кристалл. Например при освещении кристалла светом соответствующих частот, при введении в кристалл акцепторных или донорных примесей.

Концентрация свободных валентностей на поверхности кристалла зависит также от природы и от количества адсорбированных на поверхности чужеродных атомов или молекул, которые при этом играют роль поверхностных «примесей»; она изменяется, как можно показать, в процессе адсорбции, а также в процессе реакций, протекающих между атомами и молекулами, адсорбированными на поверхности.

4. Укажем еще на одно свойство свободных валентностей, принадлежащих поверхности кристалла. Свободные валентности (в том смысле, как это было определено выше) содержатся, вообще говоря, как на поверхности кристалла, так и в его объеме. В каталитических процессах принимают участие, конечно, лишь валентности, принадлежащие поверхности. Однако между объемом и поверхностью существует непрерывный обмен валентностями: валентности могут уходить с поверхности в объем и, наоборот, приходить на поверхность из объема.

Таким образом, объем катализатора может играть роль резервуара, поглощающего свободные валентности поверхности и, наоборот, поставляющего их на поверхность. При установившемся электронном равновесии валентности, уводимые с поверхности, компенсируются валентностями, поступающими на поверхность. При этом на поверхности устанавливается стационарная концентрация свободных валентностей, однозначно связанная с концентрацией электронного и дырочного газа внутри кристалла. Факторы, изменяющие концентрацию электронного и дырочного газа в объеме кристалла, изменяют концентрацию свободных валентностей на его поверхности и тем самым каталитические свойства поверхности.

Роль свободных электронов и дырок, как свободных валентностей, проявляется не только при адсорбции свободных атомов, но и при адсорбции насыщенных молекул и притом наиболее ярко.

ДИССОЦИАЦИЯ МОЛЕКУЛЫ ПРИ АДСОРБЦИИ

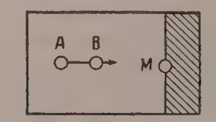
Исследуем прежде всего механизм адсорбции двухатомной молекулы AB, состоящей из атомов, каждый из которых обладает одним валентным электроном. Мы имеем дело, таким образом, с молекулой, в которой два атома A и B соединены простой (одиночной) связью. Типичным примером такой молекулы является молекула H_2. Представим себе, что молекула AB приближается к поверхности кристалла так, как это изображено в верхней части фиг. 1.

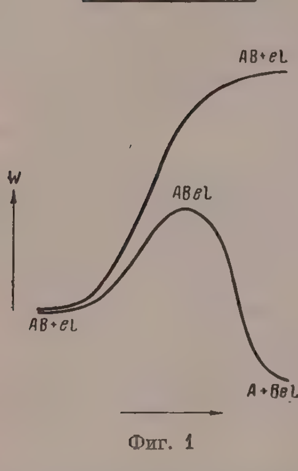
Будем рассматривать нашу задачу как трехэлектронную: по одному валентному электрону в атомах A и B плюс свободный электрон решетки (электрон в зоне проводимости кристалла). Расчет показывает, что при приближении молекулы AB к кристаллу возникают два типа состояний системы.

Во-первых, состояния, при которых свободный электрон решетки (принадлежавший в случае бесконечно удаленной молекулы зоне проводимости кристалла) продолжает оставаться свободным. Эти состояния характеризуются волновыми функциями с вещественными значениями квазиимпульса; им соответствуют энергетические уровни, образующие сплошную полосу (зона проводимости). Состояния этого типа не дают адсорбции.

Во-вторых, наряду с этими состояниями возникает в качестве возможного такое состояние, при котором свободный электрон решетки по мере приближения молекулы AB все в большей степени локализуется на поверхности кристалла около той точки, к которой приближается молекула AB (точка M на верхней фиг. 1). Это состояние характеризуется волновой

функцией с комплексным значением квазиимпульса. Этому состоянию соответствует локальный энергетический уровень, отщепляющийся от зоны проводимости. Таким образом, приближение молекулы AB к поверхности кристалла приводит к локализации свободного электрона решетки. Степень локализации возрастает по мере приближения молекулы к кристаллу. Это состояние приводит к адсорбции. Связь между молекулой и решеткой обеспечивается этим локализовавшимся электроном решетки.





Фиг. 1

Можно показать, что по мере приближения молекулы к кристаллу, т. е. по мере уменьшения расстояния между атомом B и поверхностью, увеличивается расстояние между атомами B и A. Иначе говоря, по мере упрочнения связи между атомом B и кристаллом, расслабляется связь между атомами A и B, образующими молекулу; это изображено в нижней части фиг. 1.

По оси абсцисс из фиг. 1 отложена координата реакции; по вертикальной оси — энергия системы W. Заштрихованная область соответствует состояниям первого типа, при которых свободный электрон решетки остается свободным, т. е. вовсе не принимает участия в игре. Нижняя кривая соответствует состоянию второго типа. По мере продвижения слева направо на фиг. 1 нижняя кривая отдаляется от верхней заштрихованной области. Иначе говоря, расстояние между локальным уровнем и зоной проводимости увеличивается. При этом степень локализации электрона, принадлежащего этому уровню, возрастает.

Левая часть фиг. 1 соответствует состоянию

$$\mathrm{AB} + e\mathrm{L}$$

(свободная молекула AB плюс свободный электрон в зоне проводимости, который мы обозначаем символом eL). Правая ветвь нижней кривой на фиг. 1 соответствует состоянию

$$\mathrm{A} + \mathrm{B}e\mathrm{L}.$$

Это есть состояние, при котором атом A свободен (т. е. связь между атомами A и B разорвана), а атом B связан с поверхностью «прочной» гомеополярной (двухэлектронной) связью, в которой участвуют валентный электрон атома B и электрон решетки.

Мы видим, что при приближении молекулы AB к поверхности образуется связь между атомом B и кристаллом, что приводит, однако, к разрыву связи между атомами A и B. Этот процесс, как видим, связан с преодолением некоторого энергетического барьера, т. е. требует энергии активации. Вершине барьера (на нижней кривой фиг. 1) соответствует состояние ABeL; это — неустойчивое переходное состояние (так называемый «переходной комплекс»). Связи, осуществляющиеся в этом состоянии, вполне аналогичны тем, которые имеют место в молекуле H_3.

ПОВЕРХНОСТНЫЕ РАДИКАЛЫ

Наша задача о диссоциации молекулы AB аналогична известной задаче Слэтера [7]. Слэтер рассматривал три одновалентных атома A, B,

С, расположенных на одной прямой; он исследовал реакцию замещения:

$$AB + C \rightarrow A + BC.$$

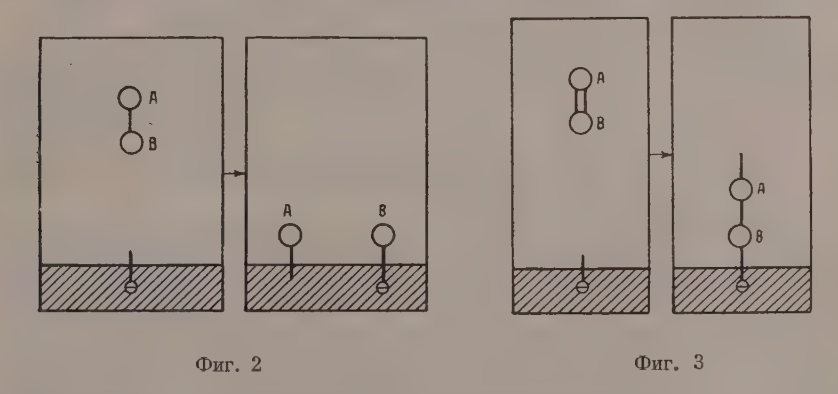
В нашей задаче роль атома С выполняет решетка кристалла, рассматриваемая как целое.

Мы видим, что в нашей задаче свободный электрон решетки вновь выступает в роли свободной валентности. Эта свободная валентность, блуждающая по поверхности кристалла, вызывает разрыв валентной связи внутри молекулы АВ и насыщается за счет освободившейся валентности. Поверхность кристалла выполняет здесь функцию свободного радикала, и реакция диссоциации при адсорбции может быть записана как обычная реакция с участием свободного радикала:

$$AB + \dot{L} \rightarrow \dot{A} + BL,$$

где L — символ решетки, а точка над буквой означает свободную валентность.

Результаты, полученные для двухатомной молекулы, состящей из двух одновалентных атомов, в известной мере могут быть обобщены, как нам кажется, на случай произвольной молекулы. Для того чтобы насыщенная молекула вступила в прочное химическое соединение с поверхностью, необходимо, чтобы одна из связей, соединяющих внутри молекулы два атома или две группы атомов, была бы разорвана, и образовавшаяся таким образом свободная валентность молекулы оказалась бы насыщенной за счет свободной валентности поверхности.



Фиг. 2 Фиг. 3

Если в молекуле АВ два атома или две группы атомов, обозначаемые через А и В, связаны простой связью, то разрыв этой связи, происходящий при адсорбции, приводит (как мы видели на примере молекулы, состоящей из двух одновалентных атомов) к диссоциации молекулы на два радикала А и В, причем валентность одного из них остается свободной, а валентность другого насыщается за счет валентности поверхности, как это схематически изображено на фиг. 2. Иначе говоря, свободный электрон решетки вовлекается в игру, локализуется и спаривается с холостым электроном нашего радикала.

Если в молекуле АВ атомы (или группы атомов) А и В связаны не простой, а кратной связью (например двойной, как в молекуле O_2), то при адсорбции разрывается одна из этих связей и акт адсорбции в этом случае (в отличие от предыдущего) еще не сопровождается диссоциацией молекулы. Мы получаем в этом случае радикал АВ с одной свободной валентностью, удерживаемый на поверхности электроном решетки, как это изображено на фиг. 3:

$$AB + \dot{L} \rightarrow \dot{A}BL.$$

Заметим, что радикалы такого типа не существуют, конечно, в газовой фазе. Заметим далее, что такие поверхностные радикалы не являются электрически нейтральными образованиями, а связаны с электрическим зарядом, т. е. представляют собой ионорадикалы.

Таким образом, при адсорбции насыщенная молекула превращается в радикал или раскалывается на два радикала. Это, как видим, есть результаты самого акта адсорбции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение поставим перед собой вновь тот вопрос, который был сформулирован в начале доклада. Почему перенос реакции из газовой фазы на поверхность полупроводника облегчает протекание реакции? Ответить на этот вопрос — это значит ответить на вопрос о том, каков механизм каталитического действия полупроводника.

Исследование механизма хемосорбции проливает некоторый свет на этот вопрос. Как мы видели, насыщенные молекулы, переходя в хемосорбированное состояние, превращаются в поверхностные радикалы. Тем самым увеличивается их реакционная способность, ибо радикалы всегда более реакционноспособны, нежели насыщенные молекулы. Таким образом, сам акт хемосорбции, с которого начинается всякий гетерогенный каталитический процесс, приводит к повышению реакционной способности участвующих в процессе молекул.

В чем же при этом специфическая роль катализатора?

Превращение молекул в поверхностные радикалы происходит, как мы видели, за счет использования свободных валентностей самой поверхности. Эти свободные валентности поверхности выступают таким образом в роли основных действующих лиц, управляющих процессом. Катализатор является носителем таких свободных валентностей. Функции этих свободных валентностей выполняют, как вы видели, свободные электроны и дырки кристаллической решетки.

Кристалл в целом представляет собой, таким образом, некую макроскопическую молекулу, обладающую ненасыщенными валентностями; его можно рассматривать как своего рода «полирадикал». Нам хорошо известна роль, которую играют свободные радикалы в кинетике гомогенных химических реакций. Внесение таких радикалов в реагирующую среду (т. е. внесение свободных валентностей) вызывает ускорение реакции. В случае катализа свободные валентности вносятся самим катализатором. Введение в игру этих свободных валентностей стимулирует реакцию. Мы приходим к представлению о кристаллическом катализаторе как об особого рода «полирадикале». Этим стирается исторически сложившееся мнение о существовании принципиального различия между гетерогенным катализом и кинетикой гомогенных химических реакций.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10. X. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Ф. Волькенштейн, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 788, 972.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, ЖФХ 27, 159 (1953); 27, 167 (1953).
3. Ф. Ф. Волькенштейн, Сб. «Проблемы кинетики и катализа», т. 8, Изд. АН СССР, 1955, стр. 79.
4. Ф. Ф. Волькенштейн и В. Б. Сандомирский, там же, 8, 1955, стр. 189.
5. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн и Н. Н. Семенов, Сб. «Вопросы химической кинетики катализа и реакционной способности», Изд. АН СССР, 1955, стр. 423.
6. Ф. Ф. Волькенштейн, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 143.
7. Slater, Phys. Rev. 38, 1109 (1931).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, О. А. РЕУТОВ, Ю. Г. БУНДЕЛЬ и И. П. БЕЛЕЦКАЯ

СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ МЫШЬЯКОВООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА ArAr′AsX и ArAr′Ar″As ЧЕРЕЗ ДВОЙНЫЕ ДИАЗОНИЕВЫЕ СОЛИ

Для синтеза дизамещенных ароматических производных мышьяка (как симметричных, так и смешанных) обычно применяется диазометод Барта [1], который дает в этом случае выходы, значительно более низкие, чем при получении моноариларсиновых кислот. Симметричные и смешанные триариларсины получают по реакции Михаэлиса [2, 3] или при помощи магнийорганических соединений [4, 5].

В настоящей работе для получения соединений типа ArAr′AsX и ArAr′Ar″As использован метод синтеза мышьяковоорганических соединений через двойные диазониевые соли [6, 7]. Оказалось, что арилдийодарсины взаимодействуют с двойными диазониевыми солями хлорного железа или хлористого цинка в среде ацетона, образуя смешанные диарилгалоидарсины

$$ArAsJ_2 \xrightarrow[(Ar'N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2]{Ar'N_2Cl \cdot FeCl_3} ArAr'AsX^*$$

Методика проведения реакции заключается в следующем: к арилдийодарсину, растворенному в ацетоне, при перемешивании и охлаждении добавляется двойная диазониевая соль так, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5°. После окончания выделения азота раствор отфильтровывается от неорганического осадка, растворитель отгоняется.

Смешанные диариларсиноксиды $(Ar,Ar'As)_2O$, образующиеся при гидролизе продуктов реакции водной щелочью и представляющие собой в большинстве случаев вязкие, неперегоняющиеся масла, окислялись перекисью водорода в диариларсиновые кислоты либо путем насыщения спиртового раствора оксида хлористым водородом переводились в соответствующие хлориды.

В дальнейшем мы разработали более простой метод синтеза соединений типа ArAr′AsX, заключающийся в действии йодистого натрия на смесь арилдихлорарсина и двойной диазониевой соли хлорного железа в среде ацетона:

$$ArAsCl_2 + Ar'N_2Cl \cdot FeCl_3 + NaJ \rightarrow ArAr'AsX.$$

Этим способом был получен ряд соединений типа $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{Ar_2} \rangle AsX$ в которых, помимо фенильного, содержались следующие радикалы: *p*-нитро-

---

* Образование дизамещенного органического производного трехвалентного мышьяка показывает, что наряду с арилированием $ArAsX_2 + Ar'N_2X \cdot MeX_n \rightarrow ArAr'AsX_3 + N_2 + MeX_n$ происходит восстановление соединения $ArAr'AsX_3$ до ArAr′AsX, по-видимому, анионами йода, так как рассматриваемые реакции обычно сопровождаются выделением элементарного йода.

Таблица 1

Вещества, образующиеся при арилировании фенилдихлорарсина двойными солями хлорного железа и хлористого цинка (разложение йодистым натрием в ацетоне)

№ опыта	Двойная соль	Продукт реакции	Выход в % от теорет.	В виде какого соединения идентифицировано	Т. пл. в °С
1	$(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$	$((C_6H_5)(C_6H_5)As)_2O$	54	$(C_6H_5)(C_6H_5)AsOOH$	178
2	$p\text{-}NO_2C_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	$(C_6H_5)(p\text{-}NO_2C_6H_4)AsCl$	40	$(C_6H_5)(p\text{-}NO_2C_6H_4)AsOOH$	173
3	$o\text{-}NO_2C_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	$((C_6H_5)(o\text{-}NO_2C_6H_4)As)_2O$	72	$(C_6H_5)(o\text{-}NO_2C_6H_4)AsOOH$	193,5
4	$o\text{-}CH_3OCOC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	$(C_6H_5)(o\text{-}CH_3OCOC_6H_4)AsCl$	32	$(C_6H_5)(o\text{-}CH_3OCOC_6H_4)AsOOH$	300 с разл.
				$(C_6H_5)(o\text{-}HOOCC_6H_4)AsOOH$	300
5	$o\text{-}C_2H_5OC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	$((C_6H_5)(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4)As)_2O$	64	$(C_6H_5)(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4)AsOOH$	182
6	$\beta\text{-}C_{10}H_7N_2Cl \cdot FeCl_3$	$((C_6H_5)(\beta\text{-}C_{10}H_7)As)_2O$	64	$(C_6H_5)(\beta\text{-}C_{10}H_7)AsOOH$	156—158
7	$p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	$(C_6H_5)(p\text{-}CH_3C_6H_4)AsCl$	37	$(C_6H_5)(p\text{-}CH_3C_6H_4)AsOOH$	162
8	$(p\text{-}BrC_6H_4N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$	$(C_6H_5)(p\text{-}BrC_6H_4)AsCl$	25	$(C_6H_5)(p\text{-}BrC_6H_4)AsOOH$	176
9	$(p\text{-}ClC_6H_4N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$	$(C_6H_5)(p\text{-}ClC_6H_4)AsCl$	39	$(C_6H_5)(p\text{-}ClC_6H_4)AsOOH$	161—162

фенил, *о*-нитрофенил, *о*-карбометоксифенил, *р*-хлорфенил, *о*-карбоксифенил, *о*-этоксифенил, *р*-бромфенил, *р*-толил, β-нафтил. Выходы составляют 40—60% от теорет. в зависимости от вводимого радикала. В табл. 1 приведены вещества, образующиеся при арилировании фенилдихлорарсина двойными диазониевыми солями.

Разработанный метод синтеза смешанных диарилгалоидарсинов имеет преимущества перед обычно применяемым для получения этих соединений методом Барта: диарилгалоидарсины получаются не в две, а в одну стадию с более высокими, в большинстве случаев, выходами.

Синтез смешанных триариларсинов типов $Ar_2Ar'As$ и $ArAr'Ar''As$ был осуществлен нами при взаимодействии Ar_2AsCl и $ArAr'AsCl$ на холоду с двойными диазониевыми солями хлористого цинка (или хлорного железа) в среде ацетона в присутствии порошка железа:

$$Ar_2AsCl + Ar'N_2Cl \cdot MeCl_n + Fe \rightarrow Ar_2Ar'As + N_2 + FeCl_2 + MeCl_n;$$

$$ArAr'AsCl + Ar''N_2Cl \cdot MeCl_n + Fe \rightarrow ArAr'Ar''As + N_2 + FeCl_2 + MeCl_n.$$

Реакции проходят гладко, выходы составляют 50—80% от теорет. Смешанные триариларсины индентифицировались в большинстве случаев в виде комплексов с сулемой. В табл. 2 приведены вещества, образующиеся при арилировании диарилхлорарсинов двойными диазониевыми солями.

Разработанный метод синтеза дает возможность получать смешанные триарильные мышьяковоорганические соединения с более широким кругом радикалов, чем это возможно при синтезе по методу Михаэлиса, или через магнийорганические соединения. Метод прост в проведении.

До настоящего времени было известно лишь несколько представителей соединений типа ArAr'As''As, полученных путем многостадийного синтеза [8]. С разработкой метода двойных диазониевых солей эти соединения становятся вполне доступными.

Таблица 2

Вещества, образующиеся при арилировании диарилхлорарсинов двойными солями хлористого цинка и хлорного железа
(разложение железом в ацетоне)

№ опыта	Арилируемое соединение	Двойная соль	Продукт реакции	Выход в % от теорет.	В виде какого соединения идентифицировано	Т. пл. в °C
1	$(C_6H_5)(C_6H_5)AsCl$	$(p\text{-}ClC_6H_4N_2Cl)_2\cdot ZnCl_2$	$(C_6H_5)_2(p\text{-}ClC_6H_4)As$	64	$(C_6H_5)_2(p\text{-}ClC_6H_4)As\cdot HgCl_2$	177
2	$(C_6H_5)(C_6H_5)AsCl$	$(p\text{-}BrC_6H_4N_2Cl)_2\cdot ZnCl_2$	$(C_6H_5)_2(p\text{-}BrC_6H_4)As$	81	$(C_6H_5)_2(p\text{-}BrC_6H_4)As\cdot HgCl_2$	172—173
3	$(C_6H_5)(C_6H_5)AsCl$	$p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl)_2\cdot ZnCl_2$	$(C_6H_5)_2(p\text{-}CH_3C_6H_4)As$	60	$(C_6H_5)_2(p\text{-}CH_3C_6H_4)As$	48
					$[(C_6H_5)_2(p\text{-}CH_3C_6H_4)As]_2\cdot HgCl_2$	182—183
4	$(C_6H_5)(C_6H_5)AsCl$	$p\text{-}NO_2C_6H_4N_2Cl\cdot FeCl_3$	$(C_6H_5)_2(p\text{-}NO_2C_6H_4)As$	51	$(C_6H_5)_2(p\text{-}NO_2C_6H_4)As$	109
					$(C_6H_5)_2(p\text{-}NO_2C_6H_4)As\cdot HgCl_2$	145—146
5	$(C_6H_5)(C_6H_5)AsCl$	$o\text{-}CH_3OCOC_6H_4N_2Cl\cdot FeCl_3$	$(C_6H_5)_2(o\text{-}CH_3OCOC_6H_4)As$	73	$(C_6H_5)_2(o\text{-}CH_3OCOC_6H_4)As$	99
					$(C_6H_5)_2(o\text{-}CH_3OCOC_6H_4)As\cdot HgCl_2$	231—232 с разлож.

Таблица 2 (продолжение)

№ опыта	Арилируемое соединение	Двойная соль	Продукт реакции	Выход в % теорет	В виде какого соединения идентифицировано	Т. пл. в °С
6	C_6H_5 \ > AsCl p-ClC_6H_4 /	$(p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$	C_6H_5 \ p-ClC_6H_4—As p-$CH_3C_6H_4$ /	38	C_6H_5 \ p-ClC_6H_4—As·$HgCl_2$ p-$CH_3C_6H_4$ /	188—189
7	C_6H_5 \ > AsCl p-BrC_6H_4 /	$(p\text{-}CH_3C_6H_4N_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$	C_6H_5 \ p-BrC_6H_4—As p-$CH_3C_6H_4$ /	52	C_6H_5 \ p-BrC_6H_4—As·$HgCl_2$ p-$CH_3C_6H_4$ /	196—197
8	C_6H_5 \ > AsCl p-$CH_3C_6H_4$ /	p-$NO_2C_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	C_6H_5 \ p-$CH_3C_6H_4$—As p-$NO_2C_6H_4$ /	42	C_6H_5 \ p-$CH_3C_6H_4$—As·$HgCl_2$ p-$NO_2C_6H_4$ /	193—194
9	C_6H_5 \ > AsCl p-$CH_3C_6H_4$ /	o-$CH_3OCOC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	C_6H_5 \ p-$CH_3C_6H_4$—As o-$CH_3OCOC_6H_4$ /	52	C_6H_5 \ p-$CH_3C_6H_4$—As·$HgCl_2$ o-$CH_3OCOC_6H_4$ /	192
10	C_6H_5 \ > AsCl p-BrC_6H_4 /	o-$CH_3OCOC_6H_4N_2Cl \cdot FeCl_3$	C_6H_5 \ p-BrC_6H_4—As o-$CH_3OCOC_6H_4$ /	79	C_6H_5 \ p-BrC_6H_4—As·$(OH)_2$ o-$CH_3OCOC_6H_4$ /	212—215

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Взаимодействие фенилдийодарсина с двойной солью хлористого фенилдиазония и хлористого цинка. К 10 *г* (0,025 *мол*) фенилдийодарсина, растворенного в 70 *мл* ацетона, при перемешивании и охлаждении до 0° прибавлено 6,7 *г* (0,016 *мол*) двойной соли хлористого фенилдиазония и хлористого цинка так, чтобы температура оставалась равной 0°. После окончания выделения азота реакционная смесь отфильтрована от неорганического осадка, осадок промыт минимальным количеством ацетона, растворитель из соединенных фильтратов испарен. Остаток (вязкая жидкость темного цвета) промыт три раза HCl (1 : 1) по 20 *мл* и гидролизован 30 *мл* KOH (40%).

Дифениларсиноксид промыт три раза водой, растворен в эфире, отфильтрован от неорганических примесей. После испарения эфира оксид постепенно закристаллизовался. Вес дифениларсиноксида 4,1 *г* (54% от теорет. на двойную соль; 70% от теорет. на фенилдийодарсин). После двух перекристаллизаций из петролейного эфира т. пл. 91°. Литературные данные: т. пл. 92,5° [9]; т. пл. 91—92° [10].

2. Взаимодействие фенилдихлорарсина с двойной солью хлористого фенилдиазония и хлористого цинка в присутствии йодистого натрия. 9,6 *г* (0,023 *мол*) двойной соли хлористого фенилдиазония и хлористого цинка суспендированы в 30 *мл* ацетона, в котором растворено 8 *г* (0,036 *мол*) фенилдихлорарсина. Смесь охлаждена до 0° и к ней при перемешивании добавлен в течение 1,5 *ч* раствор 9 *г* (0,06 *мол*) йодистого натрия в 40 *мл* ацетона. После окончания выделения азота реакционная смесь отфильтрована от неорганического осадка; осадок промыт минимальным количеством ацетона. Растворитель из соединенных фильтратов испарен. Остаток (вязкая жидкость темного цвета) промыт HCl (1 : 1) три раза по 20 *мл* и гидролизован 30 *мл* KOH (40%); смесь затвердевает. Дифениларсиноксид три раза промыт водой, растворен в эфире, отфильтрован от неорганических примесей. Эфир испарен; вес дифениларсиноксида 4,6 *г* (42% от теорет. на двойную соль; 54% от теорет. на фенилдихлорарсин). Оксид окислен перекисью водорода (30%) в дифениларсиновую кислоту. После двух перекристаллизаций из воды т. пл. 178°. Литературные данные: т. пл. 178° [1]; т. пл. 178° [11].

3. Взаимодействие фенилдихлорарсина с двойной солью хлористого *p*-хлорфенилдиазония и хлористого цинка в присутствии йодистого натрия. 18,8 *г* (0,088 *мол*) двойной соли хлористого *p*-хлорфенилдиазония и хлористого цинка суспендированы в 50 *мл* ацетона, в котором растворено 17,2 *г* (0,077 *мол*) фенилдихлорарсина. Смесь охлаждена до 0° и к ней при перемешивании в течение 2 *ч* добавлен раствор 22,4 *г* (0,015 *мол*) йодистого натрия в 50 *мл* ацетона. После прекращения выделения азота раствор отфильтрован от неорганического осадка, ацетон испарен, остаток промыт три раза по 20 *мл* HCl (1 : 1) и гидролизован 40 *мл* KOH (40%). Фенил-*p*-хлорфениларсиноксид промыт водой и растворен в этиловом спирте. Спиртовый раствор насыщен хлористым водородом. Фенил-*p*-хлорфенилхлорарсин высажен разбавленной HCl, экстрагирован хлороформом и высушен плавленым $CaCl_2$. Хлороформ отогнан, хлорид перегнан в вакууме; т. кип. 180—190° (6 *мм*). Литературные данные: т. кип. 176—178° (0,5 *мм*) [8]. Вес фенил-*p*-хлорфенилхлорарсина 5,7 *г* (39% от теорет.)

Хлорид окислен перекисью водорода (30%) в фенил-*p*-хлорфениларсиновую кислоту; образование кислоты происходит при длительном нагревании и сопровождается затвердеванием. Кислота промыта ацетоном и трижды перекристаллизована из воды; т. пл. 161—162°. Литературные данные: т. пл. 162—163° [8]; т. пл. 189—190° [11]

Найдено %: C 47,81; 47,91; H 3,62; 3,51
$C_6H_5(n\text{-}ClC_6H_4)AsO_2H$. Вычислено %: C 48,13; H 3,36

4. Взаимодействие фенилдихлорарсина с двойной солью хлористого *p*-нитрофенилдиазония и хлорного железа в присутствии йодистого натрия. 20,27 *г* (0,059 *мол*) двойной соли хлористого *p*-нитрофенилдиазония и хлорного железа и 10 *г* (0,045 *мол*) фенилдихлорарсина растворены в 30 *мл* ацетона. Раствор охлажден до 0° и к нему при перемешивании добавлен в течение 1,5 *ч* раствор 13 *г* (0,09 *мол*) йодистого натрия в 50 *мл* ацетона. После окончания выделения азота реакционная смесь отфильтрована от неорганического осадка, осадок промыт ацетоном. Растворитель из соединенных фильтратов испарен. Полученное масло промыто HCl (1 : 1), три раза по 20 *мл*, и растворено в небольшом объеме хлороформа; хлороформенный раствор промыт водным раствором соды до обесцвечивания; хлороформ испарен, остаток гидролизован при нагревании 30 *мл* KOH (40%). Гидролизованная масса экстрагирована эфиром в приборе Сокслета. После испарения растворителя из эфирной вытяжки остается фенил-*p*-нитрофениларсиноксид (вязкое масло), загрязненный *p*-нитрофениларсиновой кислотой, которая экстрагирована из него при нагревании петролейным эфиром. *p*-Нитрофениларсиновая кислота перекристаллизована из ацетона; т. пл. 300° (с разложением). Литературные данные: т. пл. 300° с разложением [1]

Найдено %: C 29,00; 29,03; H 1,97; 1,89
p-$NO_2C_6H_4AsO_3H_2$. Вычислено %: C 29,15; H 2,42

Вес фенил-*p*-нитрофениларсиноксида 8,3 *г* (51,6% от теорет. на двойную соль; 66% от теорет. на фенилдихлорарсин). Фенил-*p*-нитрофениларсиноксид растворен в спирте; раствор насыщен хлористым водородом. Добавлением HCl (1 : 1) из раствора высажен фенил-*p*-нитрофенилхлорарсин. Фенил-*p*-нитрофенилхлорарсин отделен, высушен плавленым $CaCl_2$ и перегнан в вакууме; т. кип. 170—190° (6 *мм*); вес 5,6 *г* (40% от теорет. на фенилдихлорарсин, 30% от теорет. на двойную соль). Хлорид окислением перекисью водорода (30%) переведен в фенил-*p*-нитрофениларсиновую кислоту. Окисление производится при нагревании, при этом образующаяся кислота растворяется, выделяясь из раствора при охлаждении. После двух перекристаллизаций из воды т. пл. 173°. Литературные данные: т. пл. 180° [11]

Найдено %: C 46,90; 47,02; H 3,59; 3,43
(p-$NO_2C_6H_4$)$C_6H_5AsO_2H$. Вычислено %: C 46,90; H 3,22

5. Взаимодействие фенилдихлорарсина с двойной солью хлористого *o*-нитрофенилдиазония и хлорного железа в присутствии йодистого натрия. Реакция проведена между 20,3 *г* (0,059 *мол*) двойной соли хлористого *o*-нитрофенилдиазония и хлорного железа и 10 *г* (0,045 *мол*) фенилдихлорарсина, растворенного в 50 *мл* ацетона. Смесь охлаждена до 0° и к ней при перемешивании добавлен в течение 1,5 *ч* раствор 13 *г* (0,086 *мол*) йодистого натрия в 30 *мл* ацетона. Обработка реакционной смеси проведена по описанной выше методике (опыты 2—4). Выделенный после гидролиза фенил-*o*-нитрофениларсиноксид идентифицирован в виде фенил-*o*-нитрофениларсиновой кислоты. Кислота промыта ацетоном и эфиром и три раза перекристаллизована из воды; т. пл. 193,5°. Литературные данные: т. пл. 196° [12]; т. пл. 199° [11]

Найдено %; C 46,77; 46,80; H 3,46;3,59
(o-$NO_2C_6H_4$)$C_6H_5AsO_2H$. Вычислено %: C 46,90; H 3,22

Найдено %: As 24,97; 24,8 0
(o-$NO_2C_6H_4$)$C_6H_5AsO_2H$. Вычислено %: As 24,40

6. Взаимодействие фенилдихлорарсина с двойной солью хлористого *o*-карбометоксифенилдиазония и хлорного железа. 21,1 *г* (0,059 *мол*) двойной соли хлористого *o*-карбометоксифенилдиазония и хлорного железа и 10 *г* (0,045 *мол*) фенилдихлорарсина растворено в 30 *мл* ацетона.

Смесь охлаждена до 0° и к ней при перемешивании добавлен в течение 1,5 *ч* раствор 13 *г* (0,086 *мол*) йодистого натрия в 40 *мл* ацетона. Обработка реакционной смеси произведена по обычной методике. Полученное после гидролиза масло промыто водой и экстрагировано эфиром. Растворитель из эфирной вытяжки испарен; вес фенил-*о*-карбоксифениларсиноксида 6,5 *г* (50% от теорет. на двойную соль; 65% от теорет. на фенилдихлорарсин). Оксид окислен 30%-ной перекисью водорода в фенил-*о*-карбоксифениларсиновую кислоту; температура разложения после двух перекристаллизаций из воды ~300°. Литературные данные: т. разл. 239° [11]

Найдено %: C 51,27; 51,45; H 3,68; 3,65
$(o\text{-}HOOCC_6H_4)C_6H_5AsO_2H$. Вычислено %: C 50,99; H 3,62

Найдено %: As 25,09; 24,83
$(o\text{-}HOOCC_6H_4)C_6H_5AsO_2H$. Вычислено %: As 24,46

Часть масла, не растворившаяся в эфире, растворена в спирте и отфильтрована от неорганических примесей. Спирт испарен, вес фенил-*о*-карбометоксифениларсиноксида 3,4 *г* (20% от теорет. на двойную соль; 25,6% от теорет. на фенилдихлорарсин). Оксид окислен перекисью водорода (30%) в фенил-*о*-карбометоксифениларсиновую кислоту. Температура разложения после двукратного высаживания эфиром из хлороформа выше 300°. Вещество бесцветно, трудно растворимо в воде, эфире; хорошо растворимо в хлороформе

Найдено %: C 52,46; 52,64; H 3,31; 3,33
$(o\text{-}CH_3OOCC_6H_4)C_6H_5AsO_2H$. Вычислено %: C 52,51; H 4,08

Найдено %: As 23,74; 23,61
$(o\text{-}CH_3OOCC_6H_4)C_6H_5AsO_2H$. Вычислено %: As 23,40

Вещество описывается впервые.

7. Взаимодействие фенилдихлорарсина с двойной солью хлористого *о*-этоксифенилдиазония и хлорного железа в присутствии йодистого натрия. 21,5 *г* (0,059 *мол*) двойной соли хлористого *о*-этоксифенилдиазония и хлорного железа и 10 *г* (0,045 *мол*) фенилдихлорарсина растворено в 30 *мл* ацетона. Смесь охлаждена до 0° и к ней при перемешивании добавлен в течение 1,5 *ч* раствор 13 *г* (0,086 *мол*) йодистого натрия в 40 *мл* ацетона. Обработка реакционной смеси произведена по обычной методике. Вес выделенного после гидролиза фенил-*о*-этоксифениларсиноксида 8 *г* (49% от теорет. на двойную соль; 64% от теорет. на фенилдихлорарсин). Получена фенил-*о*-этоксифениларсиновая кислота; промыта ацетоном и эфиром. После двух перекристаллизаций из воды т. пл. 182°

Найдено %: C 55,25; 55,46; H 5,17; 5,28
$(o\text{-}C_2H_5OC_6H_4)C_6H_5AsO_2H$. Вычислено %: C 54,93; H 4,94

Найдено %: As 24,60; 24,12
$(o\text{-}C_2H_5C_6H_4)C_9H_5AsO_2H$. Вычислено %: As 24,46

Вещество описывается впервые.

8. Взаимодействие фенилдихлорарсина с двойной солью хлористого β-нафтилдиазония и хлорного железа в присутствии йодистого натрия. 20,6 *г* (0,059 *мол*) двойной соли хлористого β-нафтилдиазония и хлорного железа и 10 *г* (0,045 *мол*) фенилдихлорарсина растворены в 30 *мл* ацетона. Смесь охлаждена до 0° и к ней при перемешивании добавлен раствор 13 *г* (0,086 *мол*) йодистого натрия в ацетоне. Обработка реакционной смеси произведена по обычной методике. Вес фенил-β-нафтиларсиноксида 8,4 *г* (49% от теорет. на двойную соль; 63% от теорет. на фенилдихлорарсин). Окисление в фенил-β-нафтиларсиновую кислоту происходит легко и сопровождается затвердеванием. Кислота промыта ацетоном, из воды

не кристаллизуется. После двух перекристаллизаций из бензола т. пл. 156—158°. Литературные данные: т. пл. 157—159° [13]

Найдено %: As 23,77; 23,88
(β-$C_{10}H_7$)$C_6H_5AsO_2H$. Вычислено %: As 23,99

9. **Взаимодействие фенилдихлорарсина с двойной солью хлористого *p*-толилдиазония и хлорного железа в присутствии йодистого натрия.** 18,5 *г* (0,059 *мол*) двойной соли хлористого *p*-толилдиазония и хлорного железа и 10 *г* (0,045 *мол*) фенилдихлорарсина растворены в 30 *мл* ацетона. Смесь охлаждена до 0° и к ней при перемешивании добавлен раствор 13 *г* (0,086 *мол*) йодистого натрия в ацетоне. Обработка реакционной смеси произведена по обычной методике. Вес фенил-*p*-толиларсиноксида 7,6 *г* (54% от теорет. на двойную соль, 71% от теорет. на фенилдихлорарсин). Оксид промыт водой, растворен в спирте; спиртовый раствор насыщен хлористым водородом. Добавлением HCl (1 : 1) высажен фенил-*p*-толилхлорарсин (с примесью йодтолуола). Органический слой отделен, высушен плавленым $CaCl_2$, перегнан в вакууме. Собраны фракции: фр. I, т. кип. 80—85° (10 *мм*); фр. II, т. кип. 190—225° (18 *мм*). Фракция I представляет собой *p*-йодтолуол, т. пл. 33°. Литературные данные: т. кип. 211,5° (760 *мм*); т. пл. 34° [14]. Фракция II представляет собой фенил-*p*-толилхлорарсин. Вес 4,7 *г* (37% от теорет. на фенилдихлорарсин, 29% от теорет. на двойную соль). Литературные данные: т. кип. 215—237° (29 *мм*) [2]. Хлорид в целях идентификации окислен в фенил-*p*-толиларсиновую кислоту. После трех перекристаллизаций из воды т. пл. 162°. Литературные данные: т. пл. 159° [11]; т. пл. 158—160° [2]; т. пл. 148—150° [9]

Найдено %: As 27,45; 27,58
(*p*-$CH_3C_6H_4$)$C_6H_5AsO_2H$. Вычислено %: As 27,15

10. **Взаимодействие фенилдихлорарсина с двойной солью хлористого *p*-бромфенилдиазония и хлористого цинка в присутствии йодистого натрия.** 25,8 *г* (0,045 *мол*) двойной соли хлористого *p*-бромфенилдиазония и хлористого цинка суспендированы в 60 *мл* ацетона, в котором растворено 20 *г* (0,089 *мол*) фенилдихлорарсина. Смесь охлаждена до 0° и к ней при перемешивании добавлен в течение 2,5 *ч* раствор 26 *г* (0,17 *мол*) йодистого натрия в 80 *мл* ацетона. После окончания выделения азота реакционная смесь отфильтрована от неорганического осадка, осадок промыт минимальным количеством ацетона. Растворитель от соединенных фильтратов отогнан под вакуумом водоструйного насоса. Остаток (вязкая жидкость темного цвета) промыт HCl (1 : 1), три раза по 30 *мл* и обработан в хлороформенном растворе водным раствором соды до обесцвечивания. Хлороформ испарен; добавлением спиртовой щелочи произведен гидролиз. Фенил-*p*-бромфениларсиноксид высажен водой, растворен в спирте; спиртовый раствор насыщен хлористым водородом.

Фенил-*p*-бромфенилхлорарсин высажен разбавленной HCl, экстрагирован хлороформом; хлороформенная вытяжка высушена плавленым $CaCl_2$. Хлороформ отогнан, хлорид перегнан в вакууме; т. кип. 178—190° (6 *мм*) Литературные данные: т. кип. 184—186° (0,3 *мм*) [8]. Вес фенил-*p*-бромфенилхлорарсина 7 *г* (25% от теорет.). Хлорид окислен перекисью водорода (30%) в фенил-*p*-бромфениларсиновую кислоту, при окислении происходит затвердевание. Кислота промыта ацетоном и эфиром, после двух перекристаллизаций из воды т. пл. 176°. Литературные данные: т. пл. 174—176° [8]; т. пл. 184—185° [15].

11. **Взаимодействие фенил-*p*-хлорфениларсина с двойной солью хлористого *p*-толилдиазония и хлористого цинка в присутствии порошка железа.** 5,6 *г* (0,012 *мол*) двойной соли хлористого *p*-толилдиазония и хлористого цинка суспендировано в 20 *мл* ацетона, в котором растворено

5,7 *г* (0,019 *мол*) фенил-*p*-хлорфениларсина. Смесь охлаждена до 0° и к ней при перемешивании в течение 40—50 *мин* добавлено 1,4 *г* (0,025 *г-ат*) железного порошка. После прекращения выделения азота раствор отфильтрован от неорганического осадка; ацетон испарен; остаток промыт HCl (1 : 1) три раза по 10 *мл*, растворен в этиловом спирте; к раствору по каплям добавлен водный раствор KOH (40%) до окончания выделения гидроокиси железа; гидроокись отфильтрована. Фенил-*p*-хлорфенил-*p*-толиларсин высажен разбавленной HCl, извлечен хлороформом и высушен плавленым $CaCl_2$. Хлороформ испарен, вес триариларсина 3,4 *г* (38% от теорет. на фенил-*p*-хлорофениларсин). Вещество представляет собой вязкое масло. Литературные данные: вязкая бесцветная жидкость [8].

При сливании эфирного раствора триариларсина с раствором сулемы в абсолютном эфире выделен осадок комплекса триариларсина с сулемой. После трех перекристаллизаций из ледяной уксусной кислоты т. пл. 188—189°. Вещество слабо-розового цвета, растворимо в эфире, плохо растворимо в ацетоне

Найдено %: C 36,14; 36,19; H 2,70; 2,56

C_6H_5, *p*-$CH_3C_6H_4$, *p*-ClC_6H_4 > $As\cdot HgCl_2$. Вычислено %: C 36,43; H 2,57

Вещество описывается впервые.

12. Взаимодействие фенил-*p*-бромфенилхлорарсина с двойной солью хлористого-*p*-толилдиазония и хлористого цинка в присутствии порошка железа. (0,006 *мол*) двойной соли хлористого *p*-толилдиазония и хлористого цинка суспендировано в 20 *мл* ацетона, в котором растворено 3 *г* (0,08 *мол*) фенил-*p*-бромфенилхлорарсина. Смесь охлаждена до 0° и к ней при перемешивании в течение 30 *мин* добавлено 0,6 *г* (0,012 *г-ат*) порошка восстановленного железа. Условия проведения реакции и обработка реакционной смеси аналогичны описанным выше для опыта 11. Вес фенил-*p*-бромфенил-*p*-толиларсина 1,8 *г* (52% от теорет. на фенил-*p*-бромфенилхлорарсин). Триариларсин идентифицирован в виде комплекса с сулемой. После четырех перекристаллизаций из ледяной уксусной кислоты т. пл. 196—197°. Вещество бесцветно, умеренно растворимо в эфире, плохо растворимо в ацетоне

Найдено %: C 33,42; 33,47; H 2,37; 2,52

C_6H_5, *p*-BrC_6H_4, *p*-$CH_3C_6H_4$ > $As\cdot HgCl_2$. Вычислено %: C 33,89; H 2,39

Вещество описывается впервые.

13. Взаимодействие двойной соли хлористого *p*-нитрофенилдиазония и хлорного железа с фенил-*p*-толилхлорарсином в присутствии порошка железа. 1 *г* (0,018 *г-ат*) порошка железа добавлен в течение 30 *мин* при энергичном перемешивании к охлажденному до 5° раствору 2,5 *г* (0,009 *мол*) фенил-*p*-толилхлорарсина и 3,2 *г* (0,008 *мол*) двойной соли хлористого *p*-нитрофенилдиазония и хлорного железа в 20 *мл* ацетона. Происходит бурное разложение. Обработка реакционной смеси проведена по описанной выше методике. После испарения растворителя из хлороформенной вытяжки остаток экстрагирован эфиром. Эфир испарен. Вес фенил-*p*-нитрофенил-*p*-толиларсина 1,3 *г* (42% от теорет.) Температура плавления комплекса с сулемой после двух перекристаллизаций из ледяной уксусной кислоты 193—194°. Вещество бледно-желтого цвета; умеренно растворимо в ацетоне и эфире

Найдено %: C 36,18; 35,86; H 2,51; 2,87

C_6H_5, *p*-$CH_3C_6H_4$, *p*-$NO_2C_6H_4$ > $As\cdot HgCl_2$. Вычислено %: C 35,83; H 2,53

Вещество описывается впервые.

14. Взаимодействие двойной соли хлористого *о*-карбометоксифенилдиазония и хлорного железа с фенил-*р*-толилхлорарсином в присутствии порошка железа. 0,9 *г* (0,016 *г-ат*) порошка железа добавлено в течение 20 *мин* при энергичном перемешивании к охлажденному до 5° раствору 2,3 *г* (0,0082 *мол*) фенил-*р*-толилхлорарсина и 4,4 *г* (0,0082 *мол*) двойной соли хлористого *о*-карбометоксифенилдиазония и хлорного железа в 20 *мл* ацетона. Разложение происходит бурно. Реакционная смесь обрабатывалась обычным образом. Выделен фенил-*р*-толил-*о*-карбометоксифениларсин. Вес 1,6 *г* (52% от теорет.). Комплекс с сулемой получен при охлаждении до —20°. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 192°. Вещество умеренно растворимо в эфире

Найдено %: С 38,79; 38,87; Н 3,13; 3,09

$(C_6H_5)(o\text{-}CH_3OOCC_6H_4)(p\text{-}CH_3C_6H_4)As \cdot HgCl_2$. Вычислено %: С 38,82; Н 2,95

Вещество описывается впервые.

15. Взаимодействие фенил-бромфенилхлорарсина с двойной солью хлористого *о*-карбометоксифенилдиазония и хлорного железа. Охлажденный до 0° раствор 3,3 *г* (0,0096 *мол*) фенил-*р*-бромфенилхлорарсина в 10 *мл* ацетона прилит к охлажденному до 5° раствору 5,1 *г* (0,0096 *мол*) двойной соли хлористого *о*-карбометоксифенилдиазония и хлорного железа в 15 *мл* ацетона. Немедленно после сливания растворов началось энергичное разложение двойной соли, сопровождавшееся саморазогреванием. Основное количество двойной соли разложилось в течение 5 *мин* в отсутствие восстановителя. Когда выделение газа замедлилось, в реакционную смесь было добавлено небольшое количество (0,3 *г*) порошка железа. Медленное выделение газа продолжалось еще 5 *мин*. После окончания выделения газа реакционная смесь отфильтрована от непрореагировавшего железа; растворитель из фильтрата испарен. Оставшаяся полукристаллическая масса промыта HCl (1 : 1), обработана водой, нагретой до кипения. Органический слой вначале плавится, затем полностью затвердевает. Вес фенил-*р*-бромфенил-*о*-карбометоксифениларсиндигидроксида 3,5 *г* (79% от теорет.).

Вещество белого цвета, умеренно растворимо в ацетоне, плохо в эфире. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 212—215°

Найдено %: С 50,71; 50,55; Н 3,28; 3,32

$(C_6H_5)(p\text{-}BrC_6H_4)(o\text{-}CH_3OCOC_6H_4)As(OH)_2$. Вычислено %: С 50,34; Н 3,79

16. Взаимодействие двойной соли хлористого *р*-хлорфенилдиазония и хлористого цинка с дифенилхлорарсином в присутствии порошка железа. 2 *г* (0,035 *г-ат*) порошка железа добавлено при энергичном перемешивании в течение 30 *мин* к охлажденной до 0° взвеси 8,7 *г* (0,018 *мол*) двойной соли хлористого *р*-хлорфенилдиазония и хлористого цинка в 40 *мл* ацетона, в котором растворено 7 *г* (0,026 *мол*) дифенилхлорарсина. После окончания выделения газа смесь отфильтрована от неорганического осадка; осадок промыт ацетоном; растворитель от соединенных фильтратов отогнан под вакуумом водоструйного насоса. Оставшаяся густая жидкость промыта HCl (1 : 1), растворена в спирте, добавлением KOH (40%) осаждена гидроокись железа. Неорганический осадок отфильтрован, триариларсин высажен из раствора добавлением разбавленной HCl. Органический слой (тяжелое масло) отделен, высушен плавленым $CaCl_2$, перегнан в вакууме. Дифенил-*р*-хлорфениларсин кипит в интервале 225—230° (6 *мм*); вес 7 *г* (62% от теорет. на дифенилхлорарсин). Сливанием эфирных растворов триариларсина и сулемы получен комплекс дифенил-*р*-хлор-

фениларсина с сулемой. После двух перекристаллизаций из уксусной кислоты т. пл. 178°

$$\left.\begin{matrix}(C_2H_5)_2\\ p\text{-}ClC_6H_4\end{matrix}\right\rangle As\cdot HgCl_2$$

Найдено %: C 35,43; 35,01; H 2,47; 2,38
Вычислено %: C 35,32; H 2,38

Вещество описывается впервые.

17. Взаимодействие двойной соли хлористого *p*-бромфенилдиазония и хлористого цинка с дифенилхлорарсином в присутствии порошка железа. 2 *г* (0,035 *г-ат*) порошка железа добавлено в течение 1 *ч* при энергичном перемешивании к охлажденной до 0° взвеси 10, 2 *г* (0,019 *мол*) двойной соли хлористого *p*-бромфенилдиазония и хлористого цинка в 40 *мл* ацетона, в котором растворено 7 *г* (0,026 *мол*) дифенилхлорарсина. После обычной обработки реакционной смеси триариларсин извлечен хлороформом; хлороформ испарен. Остается некристаллизующееся масло. Вес дифенил-*p*-бромфениларсина 8 *г* (81% от теорет. на дифенилхлорарсин). Обычным образом получен комплекс с сулемой. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 172—173°. Литературные данные: т. пл. 175—176° [16]

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ p\text{-}BrC_6H_4\end{matrix}\right\rangle As\cdot HgCl_2$$

Найдено %: C 33,18; 33,18; H 2,25; 2,31
Вычислено %: C 32,94; H 2,15

18. Взаимодействие двойной соли хлористого *p*-толилдиазония и хлористого цинка с дифенилхлорарсином в присутствии порошка железа. 2 *г* (0,035 *г-ат*) порошка железа добавлено в течение 1,5 *ч* при энергичном перемешивании к охлажденной до 5° взвеси 7,9 *г* (0,018 *мол*) двойной соли хлористого *p*-толилдиазония и хлористого цинка в 40 *мл* ацетона, в котором растворено 7 *г* (0,026 *мол*) дифенилхлорарсина. После окончания добавления железа реакционная смесь нагрета до 30°. После прекращения выделения газа реакционная смесь отфильтрована от неорганического осадка; осадок промыт ацетоном; растворитель от соединенных фильтратов отогнан под вакуумом водоструйного насоса. Остаток промыт HCl (1 : 1); органический слой отделен. Очистка продукта реакции произведена по вышеописанной методике (опыт 11). Вес дифенил-*p*-толиларсина 5,1 *г* (60% от теорет. на дифенилхлорарсин). Дифенил-*p*-толиларсин представляет собой вязкое масло; растворен в спирте при слабом нагревании. Из раствора при стоянии в течение двух недель триариларсин выделяется в кристаллическом виде; т. пл. 48°. Литературные данные: т. пл. 50°; вещество кристаллизуется с большим трудом [2].

К эфирному раствору триариларсина добавлен эфирный раствор сулемы до окончания высаживания белого осадка. Комплекс дифенил-*p*-толиларсина и сулемы перекристаллизован из ледяной уксусной кислоты; т. пл. 182—183°. Вещество белого цвета, плохо растворимо в эфире, умеренно в спирте

$$\left[\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\ p\text{-}CH_3C_6H_4\end{matrix}\right\rangle As\right]_2\cdot HgCl_2$$

Найдено %: C 49,71; 49,90; H 3,66; 3,53
Вычислено %: C 50,05; H 3,75

19. Взаимодействие двойной соли хлористого *p*-нитрофенилдиазония и хлорного железа с дифенилхлорарсином в присутствии порошка железа. 1,5 *г* (0,026 *г-ат*) порошка железа добавлено в течение 40 *мин* при энергичном перемешивании к охлажденному до —5° раствору 8,8 *г* (0,025 *мол*) двойной соли хлористого *p*-нитрофенилдиазония и хлорного железа и 5 *г* (0,019 *мол*) дифенилхлорарсина в 30 *мл* ацетона. Разложение происходит бурно. Обработка реакционной смеси произведена по вышеописанной методике. После отгонки растворителя остаток закристаллизовался, промыт HCl (1 : 1). Вес дифенил-*p*-нитрофениларсина 3,4 *г* (51% от теорет. на дифенилхлорарсин). После двух перекристаллизаций из этилового

спирта т. пл. 109°. Вещество бледно-желтого цвета, хорошо растворимо в эфире, плохо в холодном спирте

Найдено %: C 60,89; 61,09; H 4,28; 4,29

$(C_6H_5)_2(p\text{-}NO_2C_6H_4)As$. Вычислено %: C 61,58; H 4,02

Найдено %: N 4,26; 4,26

$(C_6H_5)_2(p\text{-}NO_2C_6H_4)As$. Вычислено %: N 4,00

Вещество описывается впервые.

Сливанием эфирных растворов триариларсина и сулемы получен комплекс дифенил-*p*-нитрофениларсина с сулемой. После перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты т. пл. 145—146°. Вещество бледно-желтого цвета, умеренно растворимо в ацетоне, плохо в эфире

Найдено %: C 34,40; 34,47; H 2,50; 2,52

$(C_6H_5)_2(p\text{-}NO_2C_6H_4)As \cdot HgCl_2$. Вычислено %: C 34,72; H 2,27

Вещество описывается впервые.

20. Взаимодействие двойной соли *о*-карбометоксифенилдиазония и хлорного железа с дифенилхлорарсином в присутствии порошка железа. 1,5 *г* (0,026 *г-ат*) порошка железа добавлено в течение 40 *мин* при энергичном перемешивании к охлажденному до —5° раствору 5 *г* (0,019 *мол*) дифенилхлорарсина и 9,1 *г* (0,025 *мол*) двойной соли хлористого *о*-карбометоксифенилдиазония и хлорного железа в 30 *мл* ацетона. Разложение происходит бурно. Обработка реакционной смеси произведена по вышеописанной методике. После отгонки растворителя остаток закристаллизовался; промыт HCl (1 : 1). Вес дифенил-*о*-карбометоксифениларсина 5 *г* (73% от теорет. на дифенилхлорарсин). После двух перекристаллизаций из спирта т. пл. 92°. Вещество бесцветно, хорошо растворимо в ацетоне, умеренно в эфире

Найдено %: C 66,13; H 4,86

$(C_4H_5)_2(o\text{-}CH_3OOCC_6H_4)As$. Вычислено %: C 65,94; H 4,70

Вещество описывается впервые

Температура плавления комплекса с сулемой после перекристаллизации из ледяной уксусной кислоты 231—232° (с разложением). Вещество белого цвета, слабо растворимо в большинстве органических растворителей

Найдено %: C 37,93; 38,05; H 2,87; 2,91

$(C_6H_5)_2(o\text{-}CH_3OOCC_6H_4)As \cdot HgCl_2$. Вычислено %: C 37,79; H 2,70

Вещество описывается впервые.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза смешанных мышьяковоорганических соединений типа ArAr′AsX, заключающийся в действии йодистого натрия на смесь арилдихлорарсина и двойной диазониевой соли хлорного железа ($ArN_2Cl \cdot FeCl_3$) или хлористого цинка [$(ArN_2Cl)_2 \cdot ZnCl_2$ в среде ацетона на холоду. Выходы составляют 40—60% от теорет.

2. Разработан метод синтеза смешанных триариларсинов типа Ar Ar′Ar″ As с выходом 50—80% от теорет. путем взаимодействия смешанных диарилхлорарсинов ArAr′AsCl с двойными диазониевыми солями хлористого цинка или хлорного железа на холоду в среде ацетона в присутствии порошка железа.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 10. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Bart, Ann. **429**, 55, 103 (1922).
2. A. Michaelis, Ann. **321**, 155 (1902).
3. A. Michaelis, Ber. **15**, 2876 (1882).
4. P. Pfeiffer, Ber. **77**, 4620 (1904).
5. F. F. Blicke, T. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **51**, 3479 (1929).
6. А. Н. Несмеянов, Усп. хим. **4**, 272 (1945).
7. О. А. Реутов и Ю. Г. Бундель, Вестник МГУ, № 8, 85 (1955); ЖОХ **25**, 2324 (1955).
8. F. G. Mann, J. Watson, J. Chem. Soc. **1947**, 505.
9. F. F. Blicke, T. D. Smith, J. Am. Chem. Soc. **51**, 1558 (1929).
10. A. Michaelis, W. La Coste, Ber. **11** (B), 1887 (1878).
11. K. Takahashi, J. Pharm. Soc. Japan **72**, 523 (1952); Chem. Abstr. **46**, 9790 (1952).
12. E. Sakellarios, Ber. **57** (B), 1514 (1924).
13. L. Goldsworthy, J. Chem. Soc. **1937**, 59, 534.
14. W. Körner, Z. Chem. **1868**, 327.
15. F. F. Blicke, G. L. Webster, J. Am. Chem. Soc. **59**, 534 (1937).
16. F. F. Blicke, E. L. Kataline, J. Am. Chem. Soc. **60**, 419 (1938).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, И. Ф. ЛУЦЕНКО и Р. М. ХОМУТОВ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ СОЛЕЙ РТУТИ К ПРОСТЫМ И СЛОЖНЫМ ВИНИЛОВЫМ ЭФИРАМ В СПИРТОВОЙ СРЕДЕ

Уже в первой статье [1], излагавшей результаты нашей работы по изучению взаимодействия уксуснокислой ртути с простыми виниловыми эфирами, мы указывали что присоединение соли ртути к виниловому эфиру чрезвычайно легко протекает не только в водной, но и в спиртовой среде. При добавлении эквивалентного количества водного раствора хлористого калия к спиртовому раствору продукта реакции соли ртути и винилового эфира и разбавлении реакционной смеси водой выпадало тяжелое масло, которое, однако, вскоре разлагалось, выделяя белый кристаллический осадок. Через несколько часов выделившееся масло полностью превращалось в твердое соединение, оказавшееся хлормеркурацетальдегидом. Мы высказали предположение что маслообразный ртутный продукт представлял собой ацеталь хлормеркурацетальдегида.

Образование ацеталя меркурированного ацетальдегида можно представить себе следующим образом:

$$CH_2=CHOC_2H_5+(CH_3COO)_2Hg+C_2H_5OH \rightarrow CH_3COOHgCH_2CH(OC_2H_5)_2+CH_3COOH$$
$$\downarrow KCl$$
$$ClHgCH_2CH(OC_2H_5)_2$$

Получить ацеталь в аналитически чистом виде, вследствие легко идущего разложения, нам тогда не удалось. В дальнейшем при более детальном изучении условий образования и реакций ртутных производных карбонильных соединений нам стали ясны и причины такой неустойчивости меркурированных ацеталей.

Как показывает приведенное выше уравнение реакции, при получении меркурированного ацеталя выделяется уксусная кислота. Оказалось, что меркурированные ацетали настолько легко гидролизуются, что уже разбавленные водные растворы уксусной кислоты вызывают эту реакцию. Следовательно, для того чтобы ацеталь, образующийся при реакции уксуснокислой ртути с чистым виниловым эфиром, не разлагался, необходимо связать выделяющуюся уксусную кислоту. Эта задача решается просто, если на каждые 2 *мол* простого винилового эфира брать в реакцию смесь 1 *мол* уксуснокислой ртути и 1 *мол* окиси ртути. В этом случае реакция может быть изображена таким итоговым уравнением:

$$2CH_2=CHOR+(CH_3COO)_2Hg+HgO+2ROH \rightarrow 2CH_3COOHgCH_2CH(OR)_2+H_2O$$

$$CH_3COOHgCH_2CH(OR)_2 \xrightarrow{Cl'} ClHgCH_2CH(OR)_2.$$

Для того чтобы реакция прошла однозначно и привела только к ацеталю меркурированного ацетальдегида, проводить ее необходимо следующим образом: к смеси 1 *мол* уксуснокислой ртути и абсолютного спирта необходимо сразу прибавить 2 *мол* винилового эфира. В этом случае вначале проходит алкоголиз ртутной соли и выделяется уксусная кислота, а обра-

зующаяся $CH_3COOHgOR$ присоединяется к виниловому эфиру, давая меркурированный ацеталь

$$CH_2=CHOR+CH_3COOHgOR\rightarrow CH_3COOHgCH_2CH(OR)_2$$

Если теперь к реакционной смеси постепенно небольшими порциями добавлять окись ртути (так, чтобы в реакционной среде все время была свободная уксусная кислота), то окись ртути вступает в реакцию с выделившейся уксусной кислотой, давая новые порции уксуснокислой ртути, которая, в свою очередь, подвергается алкоголизу с образованием $CH_3COOHgOR$.

Таким образом, при таком проведении реакции единственным конечным продуктом будет ацеталь меркурированного ацетальдегида. Проверка показала, что действительно при проведении реакции по этому варианту образуется с высоким выходом, устойчивый, аналитически довольно чистый ацеталь меркурированного ацетальдегида. При добавлении же сразу всего количества окиси ртути получалась смесь продуктов присоединения различного строения. Этим способом были синтезированы диэтиловый ацеталь хлормеркурацетальдегида и дибутиловый ацеталь броммеркурацетальдегида.

Ацетали меркурированных альдегидов могут быть получены также и из энолацетатов альдегидов, которые в спиртовых растворах легко реагируют с окисью ртути в присутствии уксуснокислой ртути. Особенность этой реакции заключается в том, что здесь нужно брать только небольшое количество уксуснокислой ртути (10—15 мол. %, считая на энолацетат), так как в процессе присоединения уксусная кислота образуется не только за счет алкоголиза уксуснокислой ртути, но и за счет алкоголиза первоначального продукта присоединения $CH_3COOHgOR$ к энолацетату альдегида

$$(CH_3COO)_2Hg+ROH\rightarrow CH_3COOHgOR+CH_3COOH$$

$$CH_2=CHOCOCH_3+CH_3COOHgOR\rightarrow\left[CH_3COOHgCH_2CH\begin{matrix}\diagup OCOCH_3\\ \diagdown OR\end{matrix}\right]\xrightarrow{ROH}CH_3COOHgCH_2CH(OR)_2+CH_3COOH.$$

Таким образом, уксусная кислота будет образовываться по мере течения реакции за счет энолацетата альдегида, а первоначальные небольшие количества уксуснокислой ртути необходимы только для начала реакции. Добавляя постепенно небольшими порциями окись ртути, можно весь энолацетат альдегида перевести в ацеталь меркурированного альдегида. В этом случае, в отличие от реакции с простыми виниловыми эфирами, после добавления окиси ртути (85—90 мол. %), эквивалентной взятому в реакцию энолацетату альдегида, реакционная среда будет содержать небольшое количество свободной уксусной кислоты (за счет первоначально введенной в реакцию уксуснокислой ртути), которая во избежание гидролиза ацетальной группы должна быть нейтрализована. С этой целью к водному раствору галоидной соли, в который выливают реакционную смесь для осаждения ацеталя галоидмеркурацетальдегида, добавляют необходимое количество соды.

Этой реакцией из винилацетата и окиси ртути (с добавлением небольших количеств уксуснокислой ртути) нами были синтезированы диметиловый и диэтиловый ацетали хлормеркурацетальдегида. Ацетали галоидмеркурацетальдегида представляют собой водонерастворимые тяжелые масла; они довольно хорошо растворимы в органических растворителях, в том числе и в серном эфире. В отсутствие кислот довольно устойчивы,

но легко гидролизуются уже в слабо кислых растворах. При попытке перегонки в вакууме полностью разлагались.

Кристаллический ацеталь меркурированного ацетальдегида удалось получить, исходя из винилфенилового эфира. При нагревании последнего с меркурацетамидом и фенолом в дихлорэтане шло образование дифенилового ацеталя ацетамидмеркурацетальдегида

$$CH_2=CHOC_6H_5+(CH_3CONH)_2Hg+C_6H_5OH \to$$
$$\to CH_3CONHHgCH_2CH(OC_6H_5)_2-CH_3CONH_2.$$

Обменным разложением из дифенилового ацеталя ацетамидмеркурацетальдегида и уксуснокислой ртути получен дифениловый ацеталь ацетатмеркурацетальдегида.

При синтезе полных ртутноорганических производных кетонов и в особенности альдегидов из окиси ртути и простых виниловых эфиров [2] всегда в реакционной смеси, за счет побочных реакций окисления, образуются небольшие количества металлической ртути. Проводя получение небольших количеств ртутных соединений, металлическую ртуть легко отделить фильтрованием. Однако при получении меркурбисацетальдегида в большем масштабе нам пришлось столкнуться со следующим затруднением. При фильтровании реакционного раствора меркурбисацетальдегид начинал кристаллизоваться на фильтре. Попытки перекристаллизации сколько-нибудь заметного количества меркурбисацетальдегида приводили только к загрязнению продукта. Это обстоятельство связано с высокой неустойчивостью меркурбисацетальдегида к нагреванию: несмотря на то, что он имеет температуру плавления 93—95°, нагревание в растворителе до 45—50° приводило уже к значительному разложению вещества.

Для получения больших количеств меркурбисацетальдегида высокой степени чистоты мы получали его вначале в виде ацеталя в спиртовой среде, отфильтровывали от всех примесей и эфирно-спиртовый раствор гидролизовали небольшим количеством 0,1 *N* серной кислоты. По этому варианту легко и быстро можно получить 0,5 *мол* и более чистого меркурбисацетальдегида. На 0,5 *мол* вводимой в реакцию окиси ртути достаточно добавить для начала реакции 4 *г* уксуснокислой ртути. Происходящие при этом реакции могут быть представлены следующим образом:

$$CH_2=CHOR+(CH_3COO)_2Hg+ROH \to CH_3COOHgCH_2CH(OR)_2+CH_3COOH.$$

Ацеталя меркурированного ацетальдегида получается незначительное количество, эквивалентное введенной в реакцию уксуснокислой ртути. Главное направление реакции следующее:

$$CH_3COOH+HgO \to CH_3COOHgOH$$

$$CH_2=CHOR+CH_3COOHgOH \to CH_3COOHgCH_2CH\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OH\end{matrix}$$

В результате этой реакции получается полуацеталь меркурированного ацетальдегида, претерпевающий в спиртовой среде частичный алкоголиз

$$CH_3COOHgCH_2CH\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OH\end{matrix}+ROH \rightleftarrows ROHgCH_2CH\begin{matrix}\diagup OR\\ \diagdown OH\end{matrix}+CH_3COOH$$

Уксусная кислота уводится окисью ртути на образование основной соли, дающей новые порции, полуацеталя меркурированного ацетальдегида,

а алкилированное ртутноорганическое основание реагирует с виниловым эфиром, давая неполный ацеталь меркурбисацетальдегида

$$CH_2=CHOR + ROHgCH_2CH\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix} \rightarrow (RO)_2CHCH_2HgCH_2CH\begin{matrix}OR\\OH\end{matrix}$$

Раствор полученного производного меркурбисацетальдегида в спиртовых растворах длительное время устойчив и без труда может быть отфильтрован от металлической ртути. Добавлением нескольких миллилитров 0,1 *N* раствора серной кислоты проводят гидролиз и осаждают с высоким выходом чистый меркурбисацетальдегид. Строение неполного ацеталя меркурбисацетальдегида, кроме хорошо сходящихся анализов, подтверждено реакцией бромирования. При бромировании этого соединения получены приблизительно равные части ацеталя бромацетальдегида и самого бромацетальдегида, в то время как при бромировании ацеталей меркурированного ацетальдегида ни разу не было замечено образования бромацетальдегида.

По своим химическим реакциям меркурированные ацетали во многом напоминают продукты присоединения солей ртути к олефинам. Так, при бромировании ацеталей меркурированного ацетальдегида образуются ацетали бромацетальдегида

$$XHgCH_2CH(OR)_2 + Br_2 \rightarrow BrCH_2CH(OR)_2 + HgBrX,$$

что свидетельствует о наличии ртутноуглеродной связи.

С другой стороны, спиртовый раствор йодистого калия разрушает ацеталь меркурированного ацетальдегида, давая винилалкиловый эфир

$$XHgCH_2CH(OR)_2 + 4KJ \rightarrow CH_2=CHOR + K_2HgJ_4 + ROK + KX.$$

Виниловый эфир получен также и при действии хлористого бензоила на диэтиловый ацеталь хлормеркурацетальдегида

$$ClHgCH_2CH(OC_2H_5)_2 + C_6H_5COCl \rightarrow CH_2=CHOC_2H_5 + C_6H_5COOC_2H_5 + HgCl_2.$$

Этот результат легко объяснить повышенной поляризуемостью связей C — Hg и C—O, находящихся в подходящем для сопряжения положении (σ-сопряжение). Такое сопряжение приводит к тому, что при электрофильной атаке бензоильной группой атома кислорода ацеталя происходит отрыв аниона $C_2H_5O^-$, а остаток $ClHg^+$ отходит в виде катиона.

Совершенно аналогично проходит реакция между ацеталями (или кеталями) и бензоилхлоридом [3, 4]. Однако вследствие того, что сопряжение в случае C — H-связи выражено гораздо слабее, чем в случае C—Hg-связи, реакция проходит при более жестких условиях и приводит к получению не винилового эфира, а α-хлорэфира

$$CH_3CH(OR)_2 + ArCOCl \rightarrow CH_3CHClOR + ArCOOR.$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение диэтилового ацеталя хлормеркурацетальдегида из винилэтилового эфира. К смеси 15,9 *г* (0,05 *мол*) уксуснокислой ртути и 20 *мл* абсолютного этилового спирта при перемешивании и охлаждении приливали 7,5 *г* (0,1 *мол*) винилэтилового эфира. По окончании присоединения соли ртути к виниловому эфиру в реакционную смесь небольшими порциями (~1 *г* каждая) вносили 10,8 *г* (0,05 *мол*) сухой желтой окиси ртути, добавляя каждую новую порцию после растворения предыдущей. Затем реакционную смесь выливали в раствор 7,5 *г* (0,1 *мол*) хлористого калия в 60 *мл* воды, отделяли тяжелое масло, растворяли его в 100 *мл* сухого серного эфира и сушили хлористым кальцием. После фильтрования эфир

и спирт отгоняли (в вакууме) и остаток сушили в вакуум-эксикаторе над P_2O_5. Таким образом получено 26 *г* (73% от теорет.) диэтилового ацеталя хлормеркурацетальдегида в виде бесцветного тяжелого масла

Найдено %: Hg 57,15; 57,28
$ClHgCH_2CH(OC_2H_5)_2$. Вычислено %: Hg 56,8

Получение дибутилового ацеталя броммеркурацетальдегида из винилбутилового эфира. К хорошо перемешиваемой смеси 15,9 *г* (0,05 *мол*) уксуснокислой ртути и 15 *г* абсолютного бутилового спирта приливали 10 *г* (0,1 *мол*) винилбутилового эфира. По окончании присоединения соли ртути к виниловому эфиру в реакционную смесь небольшими порциями вносили 10,8 *г* (0,05 *мол*) сухой желтой окиси ртути. Затем реакционную смесь выливали в раствор 12 *г* (0,1 *мол*) бромистого калия в 50 *мл* воды. отделяли нижний слой масла и обрабатывали его аналогично предыдущему опыту. Выход дибутилового ацеталя 30 *г* (70% от теорет.). Соединение представляет собой тяжелое бесцветное масло

Найдено %: Hg 44,78; 44,94
$BrHgCH_2CH(OC_4H_9)_2$. Вычислено %: Hg 44,21

Гидролиз дибутилового ацеталя броммеркурацетальдегида. Смесь 2,8 *г* дибутилового ацеталя броммеркурацетальдегида и 10 *мл* 50%-ного спирта, подкисленных несколькими каплями 0,1 *N* раствора серной кислоты, оставляли на сутки при комнатной температуре. Образовавшиеся кристаллы броммеркурацетальдегида отделяли, промывали холодной водой и сушили; выход 1,8 *г* (90% от теорет.); т. пл. 138° (из воды). Проба смешанного плавления с броммеркурацетальдегидом, полученным из винилацетата, депрессии температуры плавления не дала.

Получение диэтилового ацеталя хлормеркурацетальдегида из винилацетата. К смеси 4,8 *г* (0,015 *мол*) уксуснокислой ртути и 25 *мл* абсолютного этилового спирта прибавляли 9 *г* (0,1 *мол*) винилацетата, а затем порциями по 0,5—1 *г* при энергичном перемешивании 18,4 *г* (0,085 *мол*) сухой желтой окиси ртути. По растворении окиси ртути реакционную смесь выливали в раствор 7,5 *г* (0,1 *мол*) хлористого калия и 1 *г* углекислого натрия в 60 *мл* воды, отделяли нижний слой и далее обрабатывали его, как описано в предыдущем опыте. Выход диэтилового ацеталя хлормеркурацетальдегида 25 *г* (70% от теорет.)

Найдено %: Hg 56,71; 57,08
$ClHgCH_2CH(OC_2H_5)_2$. Вычислено %: Hg 56,80

Гидролиз диэтилового ацеталя хлормеркурацетальдегида. К 5,2 *г* диэтилового ацеталя хлормеркурацетальдегида прибавляли 10 *мл* воды и смесь подкисляли несколькими каплями 0,1 *N* раствора серной кислоты. Через 12 *ч* отделяли кристаллы хлормеркурацетальдегида, промывали их холодной водой и сушили; выход 3,8 *г* (92% от теорет.). После перекристаллизации из воды т. пл. 129—130°. Проба смешанного плавления с хлормеркурацетальдегидом, полученным из винилацетата, депрессии температуры плавления не дала.

Получение дифенилового ацеталя ацетамидмеркурацетальдегида. Смесь 1,6 *г* меркурацетамида, 1,2 *г* винилфенилового эфира, 1 *г* фенола и 5 *мл* дихлорэтана осторожно нагревали до полного растворения компонентов и оставляли на сутки при комнатной температуре. Затем прибавляли 15 *мл* абсолютного эфира, перемешивали и сильно охлаждали. Выделившийся кристаллический осадок отсасывали и промывали холодным эфиром. Выход дифенилового ацеталя ацетамидмеркурацетальдегида (87% от теорет.). После перекристаллизации из четыреххлористого углерода т. пл. 107—109°

Найдено %: C 40,81; 40,66; H 4,12; 3,96
$CH_3CONHHgCH_2CH(OC_6H_5)_2$. Вычислено %: C 40,70; H 3,64

Получение дифенилового ацеталя ацетатмеркурацетальдегида, К раствору 1,5 *г* дифенилового ацеталя ацетамидмеркурацетальдегида в 3 *мл* спирта прибавляли 0,8 *г* уксуснокислой ртути. Смесь нагревали до образования прозрачного раствора. По охлаждении выпадали кристаллы дифенилового ацеталя ацетатмеркурацетальдегида; выход количественный. После перекристаллизации из спирта т. пл. 101—102°

Найдено %: Hg 43,02; 42,72
$CH_3COOHgCH_2CH(OC_6H_5)_2$ Вычислено %: Hg 42,42

Бромирование диэтилового ацеталя хлормеркурацетальдегида. К раствору 26 *г* диэтилового ацеталя хлормеркурацетальдегида в 50 *мл* сухого хлороформа при охлаждении и перемешивании прибавляли по каплям раствор 12 *г* брома в 30 *мл* хлороформа. Через несколько минут после прибавления брома отсасывали ртутную соль, осадок промывали хлороформом и от соединенных фильтратов отгоняли растворитель. При перегонке остатка получено 11,2 *г* (80% от теорет.) диэтилового ацеталя бромацетальдегида; т. кип. 45—56° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4405; d_4^{20} 1,2853; найдено *MR* 40,41; вычислено для $C_6H_{13}O_2Br$ *MR* 40,96. Литературные данные: т. кип. 67° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4401; d_4^{20} 1,286 [5].

Бромирование дибутилового ацеталя броммеркурацетальдегида. При бромировании в аналогичных условиях 22,7 *г* дибутилового ацеталя броммеркурацетальдегида получают дибутиловый ацеталь бромацетальдегида; выход 12 *г* (95% от теорет.); т. кип. 88—90° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4475; d_4^{20} 1,1505; *MR* 59,06; вычислено для $C_{10}H_{21}O_2Br$ *MR* 59,43. Литературные данные: т. кип. 86,5° (1 *мм*); n_D^{20} 1,44077; d_4^{20} 1,1511 [6].

Взаимодействие диметилового ацеталя хлормеркурацетальдегида с йодистым калием. К сильно охлажденному раствору 16,6 *г* (0,1 *мол*) йодистого калия в спирте прибавляли раствор 8 *г* (0,025 *мол*) диметилового ацеталя хлормеркурацетальдегида в равном объеме спирта. Реакционную смесь осторожно нагревали, выделившийся винилметиловый эфир пропускали через промывную склянку с 10%-ным раствором щелочи и поглощали водно-спиртовым раствором уксуснокислой ртути. По окончании реакции прибавляли эквивалентное количество раствора хлористого калия и отделяли кристаллы хлормеркурацетальдегида; выход 3,5 *г* (50% от теорет.); т. пл. 128—129° (из воды).

Взаимодействие диэтилового ацеталя хлормеркурацетальдегида с хлористым бензоилом. К раствору 50 *г* (0,14 *мол*) диэтилового ацеталя хлормеркурацетальдегида в смеси 100 *мл* бензола и 12 *г* пиридина при охлаждении и перемешивании прибавляли раствор 21 *г* (0,15 *мол*) хлористого бензоила в 30 *мл* бензола. Перемешивали час при комнатной температуре, затем из реакционной смеси отгоняли фракцию с т. кип. 35—40° (4,5 *г*). После второй перегонки выход винилэтилового эфира 3,6 *г* (35% от теорет.); т. кип. 35—36°; n_D^{20} 1,3782; d_4^{20} 0,7564; найдено *MR* 21,96; вычислено для C_4H_8O *MR* 21,85.

Получение неполного ацеталя меркурбисацетальдегида. Смесь 5,4 *г* (0,025 *мол*) сухой желтой окиси ртути, 4 *г* (0,055 *мол*) винилэтилового эфира, 15 *мл* абсолютного этилового спирта и 15 *мг* уксуснокислой ртути встряхивали до растворения окиси ртути. Затем реакционную смесь фильтровали и спирт отгоняли в вакууме при 30°. Остаток растворяли в 30 *мл* изопентана, фильтровали, отгоняли изопентан и остаток сушили в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом. Получено 8 *г* (80% от теорет.) неполного ацеталя меркурбисацетальдегида в виде бесцветного масла

Найдено %: Н 49,54; 49,72

$(C_2H_5O)_2CHCH_2HgCH_2CH(OC_2H_5)(OH)$ Вычислено %: Н 49,38

Бромирование неполного ацеталя меркурбисацетальдегида. К раствору 20 *г* (0,05 *мол*) неполного ацеталя меркурбисацетальдегида в 50 *мл* сухого хлороформа при охлаждении и перемешивании прибавляли по каплям раствор 16 *г* (0,1 *мол*) брома в 30 *мл* хлороформа. Осадок отсасывали, промывали хлороформом и из соединенных фильтратов отгоняли растворитель. При перегонке остатка получено: а) бромацетальдегид — выход 3,6 *г* (60% от теорет.); т. кип. 107—112°; n_D^{20} 1,4790; d_4^{20} 1,8410; найдено *MR* 18,94; вычислено для $BrCH_2CHO$ *MR* 19,21; б) диэтиловый ацеталь бромацетальдегида — выход 7 *г* (71% от теорет.); т. кип. 57—59°(9 *мм*); n_D^{20} 1,4410; d_4^{20} 1,2865; найдено *MR* 40,42; вычислено для $BrCH_2CH(OC_2H_5)_2$ *MR* 40,96. Литературные данные: т. кип. 67° (15 *мм*); n_D^{20} 1,4401; d_4^{20} 1,286[5].

Получение меркурбисацетальдегида через ацеталь. К смеси 108 *г* (0,5 *мол*) сухой желтой окиси ртути, 4 *г* уксуснокислой ртути и 70 *мл* абсолютного метилового спирта при охлаждении и энергичном перемешивании прибавляли 110 *г* (1,1 *мол*) винилбутилового эфира. По растворении окиси ртути реакционную смесь фильтровали и к фильтрату прибавляли 50 *мл* абсолютного эфира. Затем смесь охлаждали и при перемешивании приливали 15 *мл* 0,1 *N* раствора серной кислоты. После недолгого стояния образовавшийся кристаллический осадок отделяли, промывали небольшим количеством холодного спирта, абсолютным эфиром и сушили. Выход меркурбисацетальдегида 121 *г* (84% от теорет.); т. пл. 92—94°. Проба смешанного плавления с заведомым меркурбисацетальдегидом депрессии температуры плавления не дала.

ВЫВОДЫ

1. Предложен метод синтеза ацеталей меркурированного ацетальдегида, исходя из простых или сложных виниловых эфиров.

2. Показано, что по своим реакциям меркурированные ацетали во многом напоминают продукты присоединения солей ртути к олефинам.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступило 16. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, И. Ф. Луценко и Н. Н. Верещагина, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 63.
2. И. Ф. Луценко и Р. М. Хомутов, ДАН **102**, 97 (1955).
3. E. Blaise, C. r. **139**, 1211 (1904); **140**, 661 (1955); H. Post, J. Org. Chem. **1**, 236 (1936).
4. O. Grummit, J. Stearus, J. Am. Chem. Soc. **77**, 3136 (1955).
5. E. Marvell, M. Joncich, J. Am. Chem. Soc. **73**, 973 (1951).
6. T. Jacobs, R. Cramer, J. Hanson, J. Am. Chem. Soc. **64**, 223 (1942).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

Н. К. КОЧЕТКОВ, Э. Е. НИФАНТЬЕВ и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

ЦИКЛИЧЕСКИЕ АЦЕТАЛИ β-КЕТОАЛЬДЕГИДОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СИНТЕЗЕ АЛКИЛНАФТАЛИНОВ

Как известно, при взаимодействии алкил-β-хлорвинилкетонов со спиртами образуются ацетали β-кетоальдегидов [1—3]. Эти реакционноспособные соединения представляют значительный интерес для органического синтеза и уже нашли применение для получения α, β-непредельных альдегидов [3,4] β-алкоксивинилкетонов [5], гетероциклических соединений [6,7], производных нафталина [8] и т. д. Однако дальнейшему использованию β-кетоацеталей препятствует их относительно малая устойчивость, что проявляется даже и при воздействии агентов основного характера. В целях получения более удобных для дальнейшего использования соединений этого типа мы предприняли попытку синтеза соответствующих циклических ацеталей (производных 1,3-диоксалана). Как хорошо известно, циклические ацетали обладают значительно большей устойчивостью, чем открытые ацетали.

Циклические β-кетоацетали (2-β-кетоалкил-1,3-диоксаланы) были получены нами при взаимодействии соответствующих β-хлорвинилкетонов с этиленгликолем в щелочной среде по схеме:

$$R-COCH=CHCl+HOCH_2CH_2OH\rightarrow RCOCH_2CH\begin{matrix}\diagup OCH_2\\ \diagdown OCH_2\end{matrix}\Big|$$

$$R=CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7;\ i\text{-}C_4H_9,\ C_5H_{11}.$$

На примере получения первого члена ряда мы подробно исследовали эту реакцию, проводя ее в различных условиях (в присутствии едкого кали, поташа, едкого натра, соды, бикарбоната натрия). Наилучшие результаты получены при использовании в качестве щелочного агента поташа или едкого кали, причем при получении высших гомологов предпочтительнее пользоваться последним, так как реакция в этом случае идет быстрее и с лучшим выходом. Выходы циклических β-кетоацеталей составляют 50—65%.

Мы применили разработанный метод и для синтеза β-кетоацеталей с арильным радикалом, используя для этой цели ставшие легко доступными арил-β-хлорвинилкетоны [9]. В литературе описан синтез диэтилацеталя бензоилацетальдегида из фенил-β-хлорвинилкетона и спирта [10], однако при воспроизведении этого синтеза в нашей лаборатории встретились большие трудности и указанный ацеталь удалось получить лишь с небольшим выходом и не вполне чистым. В связи с этим получение циклических β-кетоацеталей ароматического ряда приобретает особый интерес. На примере получения циклического ацеталя бензоилацетальдегида мы показали полную применимость разработанного нами метода

и для ароматического ряда. Выход циклического ацеталя бензоилацетальдегида составил 85%:

$$C_6H_5COCH=CHCl + HOCH_2CH_2OH \rightarrow C_6H_5COCH_2CH\begin{matrix}OCH_2\\ |\\ OCH_2\end{matrix}$$

Полученные циклические ацетали β-кетоальдегидов, не известные ранее, представляют собой бесцветные жидкости со своеобразным запахом, долгое время сохраняющиеся без изменения. Ацеталь бензоилацетальдегида — твердое вещество.

Как показали наши опыты, циклические ацетали могут быть получены также из нециклических ацеталей при нагревании последних с этиленгликолем в присутствии следов щелочи:

$$C_3H_7COCH_2CH(OCH_3)_2 + HOCH_2CH_2OH \xrightarrow{KOH} C_3H_7COCH_2CH\begin{matrix}OCH_2\\ |\\ OCH_2\end{matrix} + 2CH_3OH$$

Эта своеобразная реакция «переацетализации» весьма интересна тем, что прямо указывает на бо́льшую устойчивость циклических ацеталей по сравнению с их нециклическими аналогами. Для наиболее простых представителей циклических кетоацеталей, описываемых в этой статье, она не представляет препаративной ценности, однако в других случаях может оказаться полезной и с этой точки зрения.

Химическое поведение полученных нами циклических ацеталей в принципе не отличается от свойств их нециклических аналогов [2, 3]. Так, например, гидролиз циклического ацеталя ацетоацетальдегида под действием 10%-ной соляной кислоты приводит к 1,3,5-триацетилбензолу, чем доказывается и строение полученных нами соединений:

$$3CH_3COCH_2CH\begin{matrix}OCH_2\\ |\\ OCH_2\end{matrix} \xrightarrow{HCl} C_6H_3(COCH_3)_3$$

Учитывая большую устойчивость циклических ацеталей, мы использовали их далее для синтеза алкилнафталинов по недавно разработанному нами методу [8].

$$C_6H_5CH_2MgCl + RCOCH_2CH\begin{matrix}OCH_2\\ |\\ OCH_2\end{matrix} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow C_6H_5CH_2C(OH)(R)CH_2CH\begin{matrix}OCH_2\\ |\\ OCH_2\end{matrix} \longrightarrow C_{10}H_7R$$

$R = CH_3;\ i\text{-}C_4H_7,\ C_5H_{11};\ C_6H_5$

Как мы и предполагали, выходы алкилнафталинов были значительно выше, чем при использовании нециклических аналогов. Это обстоятельство следует, вероятно, объяснить тем, что в данном случае благодаря

большей устойчивости циклических ацеталей первая стадия синтеза (взаимодействия с реактивом Гриньяра) не осложняется побочным процессом распада ацеталя, и образование третичного спирта проходит полнее. Аналогично был получен и β-фенилнафталин с выходом 55% (считая на ацеталь). Следует отметить, что это соединение до последнего времени оставалось трудно доступным. Даже по последней методике Кемпбелла и Кидда [11] β-фенилнафталин получается также из хлористого бензила сложным восьмистадийным синтезом с очень незначительным суммарным выходом.

Предлагаемое видоизменение недавно описанного нами нового синтеза нафталинов [8] делает этот метод еще более удобным и обеспечивает получение алкилнафталинов с вполне удовлетворительными выходами. Нет сомнения в том, что дальнейшее исследование циклических ацеталей даст возможность с успехом использовать их и в других направлениях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклический ацеталь ацетоацетальдегида [2-(β-кетопропил)-1,3-диоксалан]

А. В стакан, снабженный мешалкой, помещалось 78 *г* мелко измельченного поташа и 88 *г* гликоля. При энергичном перемешивании и охлаждении льдом с солью к суспензии в течение 1,5—2 *ч* прибавлялось 50 *г* метил-β-хлорвинилкетона. Затем охлаждение снималось, добавлялось 30 *мл* воды и смесь перемешивалась еще 3—4 дня. Осадок отфильтровывался, промывался водой и эфиром. Водный слой многократно извлекался эфиром и объединенные эфирные вытяжки сушились над хлористым кальцием, несколько раз меняя осушитель. Остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме и собиралась фракция с т. кип. 81—83° (9 *мм*); выход 31,4 *г* (51%).

Б. В колбу, снабженную мешалкой и капельной воронкой, помещали 65 *мл* этиленгликоля и 20 *г* едкого кали. К смеси при энергичном перемешивании и охлаждении льдом с солью в течение часа прибавлялось 37 *г* метил-β-хлорвинилкетона. Затем охлаждение снималось, и смесь перемешивалась еще несколько дней. Смесь разбавлялась 80 *мл* воды и многократно извлекалась эфиром, вытяжки сушились над хлористым кальцием, эфир отгонялся, остаток перегонялся в вакууме, собиралась фракция с т. кип. 81—83° (9 *мм*); выход 21,7 *г* (47%).

После повторной перегонки вещество имеет т. кип. 82—83° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 1,1084; найдено *MR* 31,00; вычислено *MR* 30,92

Найдено %: C 55,11; 55,04; H 7,76; 7,82
$C_6H_{10}O_3$. Вычислено %: C 55,37; H 7,75

Полученный ацеталь — бесцветное масло, смешивается с водой и органическими растворителями, будучи тщательно очищено, долгое время сохраняется без изменений. С водным раствором хлорного железа дает интенсивную усиливающуюся со временем красно-бурую окраску.

Циклический ацеталь пропионилацетальдегида [2-(β-кетобутил)-1,3-диоксалан]

Взаимодействие 29,5 *г* этил-β-хлорвинилкетона, 55 *мл* этиленгликоля и 14 *г* едкого кали проводилось аналогично вышеуказанному. При перегонке собиралась фракция с т. кип. 90—92° (10 *мм*). После повторной перегонки вещество имеет т. кип. 90—91° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4420; d_4^{20} 1,0741; найдено *MR* 35,62; вычислено *MR* 35,51; выход 17,5 *г* (51%)

Найдено %: C 58,19; 58,09; H 8,50; 8,43
$C_7H_{12}O_3$. Вычислено %: C 58,32; H 8,39

2-β-Кетобутил-1,3-диоксалан — бесцветное масло, смешивается с органическими растворителями, плохо растворяется в воде, устойчиво при хранении.

Циклический ацеталь бутироилацетальдегида [2-(β-кетоамил)-1,3-диоксалан]

Взаимодействие 40 *г* пропил-β-хлорвинилкетона, 70 *мл* этиленгликоля и 17 *г* едкого кали проводилось, как описано выше. При перегонке собирают фракцию с т. кип. 92—94° (7—8 *мм*); выход 26,6 *г* (56%). После повторной перегонки вещество имеет т. кип. 92—93° (7 *мм*): n_D^{20} 1,4427; d_4^{20} 1,0440; найдено *MR* 40,14; вычислено *MR* 40,24

Найдено %: C 60,85; 60,79; H 9,03; 8,94
$C_8H_{14}O_3$. Вычислено %: C 60,74; H 8,92

Циклический ацеталь бутироацетальдегида — бесцветное масло, смешивается с органическими растворителями, не растворяется в воде, устойчиво при хранении.

Циклический ацеталь изовалероилацетальдегида [2-(β-кетоизогексил)-1,3-диоксалан]

Взаимодействие 30 *г* изобутил-β-хлорвинилкетона, 55 *мл* этиленгликоля и 12,2 *г* едкого кали проводилось, как описано выше. При перегонке собиралась фракция с т. кип. 92—95° (6 *мм*); выход 21 *г* (60%). После повторной перегонки вещество имеет т. кип. 92—93° (4,5 *мм*); n_D^{20} 1,4429; d_4^{20} 1,0181; найдено *MR* 44,82; вычислено *MR* 44,86

Найдено %: C 62,51; 62,60; H 9,36, 9,37
$C_9H_{16}O_3$. Вычислено %: C 62,77; H 9,37

Ацеталь изовалероилацетальдегида — бесцветное масло, смешивается с органическими растворителями, не растворяется в воде, устойчиво при хранении.

Циклический ацеталь капроилацетальдегида [2-(β-кетогептил)-1,3-диоксалан]

Взаимодействие 40 *г* амил-β-хлорвинилкетона, 60 *мл* этиленгликоля и 15 *г* едкого кали проводилось, как описано выше. При перегонке собиралась фракция с т. кип. 118—120° (8—9 *мм*); выход 30 *г* (65%). После повторной перегонки вещество имеет т. кип. 112—115° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4471; d_4^{20} 1,0062; найдено *MR* 49,48; вычислено *MR* 49,48

Найдено %: C 64,18; 64,21; H 9,75; 9,78
$C_{10}H_{18}O_3$. Вычислено %: C 64,48; H 9,74

Ацеталь капроилацетальдегида — бесцветное масло, смешивается с органическими растворителями, не растворяется в воде, устойчиво при хранении.

Циклический ацеталь бензоилацетальдегида [2-(бензоилметил)-1,3-диоксалан]

К раствору 9 *г* едкого кали в 100 *мл* этиленгликоля при энергичном перемешивании и охлаждении льдом с солью медленно добавлялось 25 *г* фенил-β-хлорвинилкетона и смесь перемешивалась затем при комнатной температуре несколько дней. Осадок отфильтровывался, тщательно

промывался водой, высушивался в эксикаторе и перекристаллизовывался из петролейного эфира. Дополнительное количество ацеталя получалось при извлечении маточника эфиром и отгонке эфира; общий выход 29 *г* (85%).

Вещество — желтоватые иглы с т. пл. 58—59°

Найдено %: C 69,37; 69,28; H 5,39; 5,44
$C_{11}H_{12}O_3$. Вычислено %: C 69,45; H 5,31

Ацеталь бензоилацетальдегида хорошо растворяется в бензоле, спирте, хуже — в эфире и петролейном эфире; устойчив при хранении.

Гидролиз циклического ацеталя ацетоацетальдегида

1,1 *г* ацеталя смешивались с 10 *мл* 10%-ной соляной кислоты и оставлялись на ночь. Осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из уксусной кислоты; выход 0,3 *г*; т. пл. 162—163°. Смешанная проба с образцом триацетилбензола депрессии температуры плавления не дает. Литературные данные для триацетилбензола: т. пл. 163° [12]; т. пл. 162—162,5° [2].

Взаимодействие диметилацеталя бутироацетальдегида с этиленгликолем

10 *г* диметилацеталя бутироацетальдегида и 4,5 *г* этиленгликоля нагревались в колбе с обратным холодильником до кипения в течение 2 *ч* в присутствии небольшого кусочка едкого кали. Затем обратный холодильник заменялся прямым и отгонялся метанол (т. кип. 64—65°; n_D^{20} 1,3302). Остаток при перегонке в вакууме дает 8,5 *г* (86%) циклического ацеталя бутироацетальдегида с т. кип. 92—94° (7 *мм*); n_D^{20} 1,4431.

β-Метилнафталин

К раствору бензилмагнийбромида, полученному обычным способом из 16,7 *г* хлористого бензила и 3,7 *г* магния в 70 *мл* эфира, при перемешивании и охлаждении добавлялись 13,2 *г* циклического ацеталя ацетоацетальдегида в 20 *мл* эфира. После обычной обработки (разложение раствором хлористого аммония) полученный третичный спирт без очистки подвергается циклизации. К 230 *мл* кипящей ледяной уксусной кислоты добавлялся полученный спирт, после чего к полученному раствору в один прием добавлялись 110 *мл* 42%-ной бромистоводородной кислоты. Реакционная смесь нагревалась до кипения 3—4 *мин*, охлаждалась, разбавлялась водой, нейтрализовалась щелочью и извлекалась эфиром. Вытяжки сушились над сульфатом магния, эфир отгонялся, остаток дважды перегонялся в вакууме и собиралась фракция с т. кип. 100—102° (9 *мм*), которая закристаллизовывалась в приемнике; выход 4,0 *г* (28%). После перекристаллизации из петролейного эфира получены бесцветные кристаллы с т. пл. 34—35°. Смешанная проба с образцом β-метилнафталина депрессии температуры плавления не дает. Литературные данные: т. пл. 35—36°; т. кип. 100—102° (9 *мм*) [8]; т. пл. 34.3°; т. кип. 241° [13].

Пикрат получен в спирте и перекристаллизован из него же; желтые иглы; т. пл. 116—117°. Литературные данные: т. пл. 116—117° [8]; т. пл. 116—117° [14].

β-Изобутилнафталин

β-Изобутилнафталин получен аналогично предыдущему из 12,9 *г* хлористого бензила, 2,5 *г* магния и 12,8 *г* циклического ацеталя изовалероилацетальдегида. Полученный спирт подвергался циклизации действием

смеси 180 *мл* ледяной уксусной и 90 *мл* 42%-ной бромистоводородной кислот. После двукратной перегонки в вакууме собрана фракция с т. кип. 113—115° (5 *мм*); выход 5,6 *г* (40,5%, считая на ацеталь). После повторной перегонки вещество имеет т. кип. 114—114,5° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5732; d_4^{20} 0,9605

Найдено %: С 90,81; 90,83; Н 8,77; 8,82
$C_{14}H_{16}$. Вычислено %: С 91,24; Н 8,75

β-Изобутилнафталин — бесцветное масло со слабым запахом, смешивается с органическими растворителями, не растворяется в воде. Литературные данные; т. кип. 112—113° (6 *мм*) [15].

β-Амилнафталин

β-Амилнафталин получен аналогично предыдущему из 12 *г* хлористого бензила, 2,3 *г* магния и 12,8 *г* циклического ацеталя капроилацетальдегида. Полученный спирт подвергался циклизации действием смеси 150 *мл* ледяной уксусной и 80 *мл* 42%-ной бромистоводородной кислот. После двукратной перегонки в вакууме собрана фракция с т. кип. 143—145° (8 *мм*); выход 5,95 *г* (45%, считая на ацеталь). После повторной перегонки вещество имеет т. кип. 144—145° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5663; d_4^{20} 0,9564. Литературные данные: т. кип. 143—145° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5663; d_4^{20} 0,9562 [8]; т. кип. 310°; n_D^{20} 1,5694; d_4^{20} 0,956 [16].

Кристаллизационное соединение с тринитробензолом; желтые иглы с т. пл. 75°. Смешанная проба с заведомым образцом депрессии температуры плавления не дает. Литературные данные; т. пл. 75° [8]; т. пл. 74 [14].

β-Фенилнафталин

К раствору бензилмагнийхлорида, полученному из 9,5 *г* хлористого бензила, 1,8 *г* магния в 40 *мл* эфира, добавлялся раствор 12,6 *г* циклического ацеталя в 120 *мл* эфира, перемешивался 2 *ч* при комнатной температуре и 1 *ч* при кипении. После разложения раствором хлористого аммония и обычной обработки полученный третичный спирт без очистки подвергался циклизации описанным выше способом действием смеси 160 *мл* ледяной уксусной и 90 *мл* 42%-ной бромистоводородной кислот. Реакционная смесь разбавлялась водой, нейтрализовалась щелочью, осадок отфильтровывался, промывался водой перекристаллизовывался из спирта. Выход β-фенилнафталина 7,4 *г* (55%, считая на ацеталь); бесцветные кристаллы с т. пл. 101—101,5°

Найдено %: С 94,17; 94,16; Н 6,12; 6,05
$C_{16}H_{12}$. Вычислено %: С 94,08; Н 5,92

Литературные данные т. пл. 101—102° [11]. Кристаллизационное соединение с тринитробензолом имеет т. пл. 112—113°. Литературные данные т. пл. 112—113° [11].

ВЫВОДЫ

1. Разработан общий метод синтеза циклических ацеталей β-кетоальдегидов взаимодействием β-хлорвинилкетонов с этиленгликолем в присутствии щелочных агентов; выходы 50—85%.

2. Показано, что нециклические β-кетоацетали при нагревании их с этиленгликолем в присутствии щелочи подвергаются переацетализации, образуя соответствующие циклические ацетали.

3. Показано, что применение циклических ацеталей для синтеза алкилнафталинов по ранее разработанному нами методу [8] дает возможность получать последние с более высокими выходами.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
16. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. O. Nelles, Ам. пат. 2091373; C. A. 31, 744 1937).
2. А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков и М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 395.
3. C. Price, J. Pappalardo, J. Am. Chem. Soc. 72, 2613 (1950).
4. E. Royals, K. Brannock, J. Am. Chem. Soc. 76, 1180 (1954).
5. E. Royals, K. Brannock, J. Am. Chem. Soc. 76, 3041 (1954).
6. Н. К. Кочетков, ДАН 84, 741 (1952).
7. W. Franke, R. Kraft, Ber. 86, 797 (1953).
8. Н. К. Кочетков, Э. Е. Нифантьев и А. Н. Несмеянов, ДАН 104, 422 (1955).
9. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин и М. Я. Карпейский, ЖОХ, 26, 595 (1956).
10. L. Panizzi, Gazz. 77, 549 (1948).
11. N. Campbell, D. Kidd, J. Chem. Soc. 1954, 2154.
12. L. Claisen, N. Stylos, Ber. 21, 1145 (1888).
13. S. Morell, G. Pickering, J. Smith, J. Inst. Petrol. 34, 677 (1948).
14. Ю. Г. Мамедалиев и Ш. Т. Ахметов, Усп. хим. 23, 876 (1954).
15. G. Darzens, H. Rost, C. r. 146, 934 (1908).
16. A. Bailey, G. Pickering, J. Smith, J. Inst. Petrol. 35, 103 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

К. А. АДРИАНОВ и Н. А. КУРАШЕВА

СИНТЕЗ 1-*n*-ГЕКСАМЕТИЛВИНИЛЭТИЛСИЛОКСАНОВ

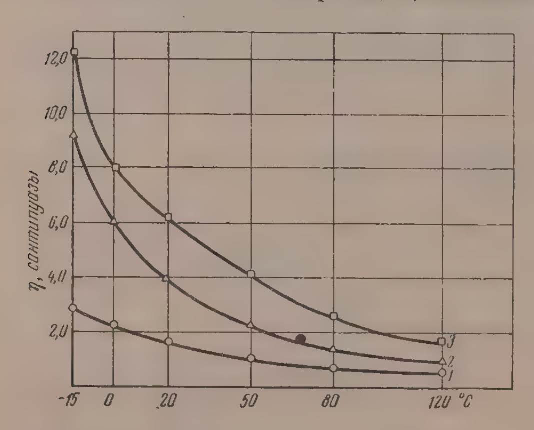
В литературе описаны линейные 1-*n*-гексаметилдиметилсилоксаны и изучены их свойства. Представляет определенный интерес синтезировать линейные полиорганосилоксаны, содержащие винильную группу у атома кремния. В данной работе для получения 1-*n*-гексаметилвинилэтилсилоксанов была применена реакция согидролиза винилэтилдихлорсилана с триметилхлорсиланом. Опыты показали, что при введении смеси винилэтилдихлорсилана и триметилхлорсилана в воду идет реакция по такой схеме:

$$x\,CH_2=CH\underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{Si}}Cl_2 + 2(CH_3)_3SiCl + (x+2)\,H_2O \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (CH_3)_3Si-O\left[-\underset{\displaystyle CH=CH_2}{\underset{|}{\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{|}{Si}}}}-O-\right]_x-Si(CH_3)_3 + (2x+2)\,HCl$$

Меняя молярные соотношения винилэтилдихлорсилана к триметилхлорсилану, были получены и выделены 1-*n*-гексаметилвинилэтилсилоксаны со степенью полимеризации $x = 1,2,3,4$. Следует отметить, что, несмотря на взятые соотношения винилэтилдихлорсилана, получаются одновременно с основным 1-*n*-гексаметилвинилэтилсилоксаном, заданной степени полимеризации, примеси полимеров с большей и меньшей степенью полимеризации.

Все полученные линейные 1-*n*-гексаметилвинилэтилсилоксаны, с указанной степенью полимеризации, жидкие при комнатной температуре вещества, стабильные, легко перегоняющиеся в вакууме без разложения. Исследование вязкости 1-*n*-гексаметилвинилэтилсилоксанов показало, что коэффициенты вязкости в интервале температур от $-15°$ до $+120°$ (фигура) равны: для 1,3-гексаметил-2-этил-2-винилтрисилоксана 4,9; 1,4-гексаметил-2,3-диэтил-2,3-дивинилтетрасилоксана 9,7; 1,5-гексаметил-



Изменение коэффициента вязкости от температуры: *1* — 1,3-гексаметил-2-этил-2-винил-3-трисилоксан; *2*—1,4-гексаметил-2,3-диэтил-2,3-дивинилтетрасилоксан; *3* — 1,5-гексаметил-2, 3, 4-триэтил-2, 3, 4-тривинилпентасилоксан

2,3,4 - триэтил - 2,3,4 - тривинилпентаксилоксана 11,8. Эти величины близки к коэффициентам вязкости линейных полидиметилсилоксанов. Энергия активации вязкого течения в этом же интервале температур равна для 1,3-гексаметил-2-этил-2-винилтрисилоксана 2539 *кал*; 1,4-гексаметил-2,3-диэтил-2,3-дивинилтетрасилоксана 3224 *кал*; 1,5-гексаметил-2,3,4-триэтил-2,3,4-тривинилпентасилоксана 3532 *кал*. Эти величины несколько выше, чем для линейных полидиметилсилоксанов, где у гексаметилтетраметилтетрасилоксана энергия активации равна 2510 *кал* [1]. При совместном гидролизе винилтрихлорсилана с триметилхлорсиланом был получен винилнонаметилтетрасилоксан по реакции:

$$CH_2 = CHSiCl_3 + 3(CH_3)_3\,SiCl + 3H_2O \rightarrow CH_2 = CHSi\,[OSi\,(CH_3)_3]_3 + 6HCl.$$

Свойства полученных новых соединений приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены свойства полученных новых производных винилэтилдихлорсилана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение винилэтилдихлорсилана

В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 24 *г* металлического магния, предварительно обработанного серным эфиром, и заливали серным эфиром (200 *мл*). Из капельной воронки подавался бромистый этил в растворе серного эфира (109 *г* C_2H_5Br в 100 *мл* серного эфира). После начала реакции, которое определялось по разогреванию, включалась мешалка. Реакция шла при температуре 34—38° до полного исчезновения стружек магния, в течение 5—6 *ч*. После получения реактива Гриньяра он переносился в колбочку, а в трехгорлую колбу загружали винилтрихлорсилан (166 *г* винилтрихлорсилана в 100 *мл* серного эфира). При перемешивании из капельной воронки приливался реактив Гриньяра, реакция шла с выделением тепла (35—38°) и образованием белого осадка в течение 7 *ч*. После этого вся смесь переносилась в колбу Вюрца и при нагревании на масляной бане вся жидкость отгонялась от осадка. Затем жидкость разгонялась на ректификационной колонке (10 теоретических тарелок). Винилэтилдихлорсилан отгонялся при 127—128°; выход 44,82 *г*; 28,91% от теорет; d_4^{20} 1,0416; n_D^{20} 1,4302; найдено *MR* 38,12; вычислено *MR* 38,69. Литературные данные: т. кип. 125° [2]

Найдено %: C 31,62; H 6,05; Si 12,43; Cl 44,39
$C_4H_8SiCl_2$. Вычислено %: C 30,96; H 5,16; Si 11,61; Cl 45,80

Согидролиз винилэтилдихлорсилана с триметилхлорсиланом

а) Синтез 1,3-гексаметил-2-этил-2-винилтрисилоксана. В колбу, снабженную мешалкой, охлаждаемую водой, помещали 130 *мл* дистиллированной воды. Отдельно приготовляли смесь из 15,5 *г* (0,1 *мол*) винилэтилдихлорсилана и 21,72 *г* (0,2 *мол*) триметилхлорсилана. Смесь хлоридов при работающей мешалке и температуре 28—30° вводили в воду в течение часа. После окончания введения смеси винилэтилдихлорсилана и триметилхлорсилана маслянистый слой продукта реакции отделялся от водного и промывался водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Промытый продукт реакции сушился и перегонялся в вакууме. Выход масла 24,0 *г*; 91,6% от теорет. Выделенная фракция имеет т. кип. 45—48° (5 *мм*); выход 7,8 *г*; 29,77% от теорет.; d_1^{20} 0,8421; n_D^{20} 1,4011; найдено *M* 267,3; вычислено *M* 262; найдено *MR* 76,38; вычислено *MR* 76,39

Найдено %: C 44,62; H 10,45; Si 30,08
$C_{10}H_{26}O_2Si_3$. Вычислено %: C 45,80; H 9,92; Si 32,05

Таблица 1

Наименование вещества	Химическая формула	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR* найдено	*MR* вычислено
1,3-Гексаметил-2-этил-2-винилтрисилоксан	$(CH_3)_3Si-O\left[\begin{array}{c}C_2H_5\\ \vert\\ -Si-O\\ \vert\\ CH=CH_2\end{array}\right]_1-Si(CH_3)_3$	45—48 (5)	1,4011	0,8421	76,38	76,39
1,4-Гексаметил-2,3-диэтил-2,3-дивинилтетрасилоксан	$(CH_3)_3Si-O\left[\begin{array}{c}C_2H_5\\ \vert\\ -Si-O\\ \vert\\ CH=CH_2\end{array}\right]_2-Si(CH_3)_3$	98—110 (5)	1,4157	0,8982	102,99	103,89
1,5-Гексаметил-2,3,4-триэтил-2,3,4-тривинилпентасилоксан	$(CH_3)_3Si-O\left[\begin{array}{c}C_2H_5\\ \vert\\ -Si-O\\ \vert\\ CH=CH_2\end{array}\right]_3-Si(CH_3)_3$	145—152 (5)	1,4215	0,9235	128,95	130,4
1,6-Гексаметил-2,3,4-5-тетраэтил-2,3,4,5-тетравинилгексасилоксан	$(CH_3)_3Si-O\left[\begin{array}{c}C_2H_5\\ \vert\\ -Si-O\\ \vert\\ CH=CH_2\end{array}\right]_4-Si(CH_3)_3$	171—190 (5)	1,4284	0,9457	152,14	158,9
Винилнонаметилтетрасилоксан	$CH_2=CHSi[OSi(CH_3)_3]_3$ (6)	133—140 (4)	1,4099	0,9432	84,69	90,44

Таблица 2

Наименование вещества	Химическая формула	Т. кип. в °С (р в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR	
					найдено	вычислено
Винилэтилдихлорсилан	$CH_2=CHSiCl_2$ (| C_2H_5)	127—128	1,4302	1,0416	38,69	38,12
Винилэтилдиэтоксисилан	$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_2$ (| C_2H_5)	149—152	1,4062	0,8850	48,97	49,88
Винилэтилдиацетоксисилан	$CH_2=CHSi(OCOCH_3)_2$ (| C_2H_5)	54—56 (4)	1,4165	1,0216	49,66	49,93
Винилэтилдибутоксисилан	$CH_2=CHSi(OC_4H_9)_2$ (| C_2H_5)	71—78 (5)	1,4146	0,8509	67,63	68,47
Винилэтилдиизобутоксисилан	$CH_2=CHSi(i\text{-}OC_4H_9)_2$ (| C_2H_5)	60—61 (4)	1,4139	0,8494	67,75	68,47

б) Синтез 1,4-гексаметил-2,3-диэтил-2,3-дивинилтетрасилоксана. Синтез 1,4-гексаметил-2,3-диэтил-2,3-дивинилтетрасилоксана проводился аналогично. Из 22 *г* (0,142 *мол*) винилэтилдихлорсилана и 18,21 *г* (0,168 *мол*) триметилхлорсилана было получено 26,2 *г* масла; 86,29% от теорет. При разгонке масла в вакууме была выделена фракция с т. кип. 98—110° (5 *мм*); 5,5 *г*; 20,99% от теорет.; d_4^{20} 0,8982; n_D^{20} 1,4157; найдено *M* 361; вычислено *M* 362; найдено *MR* 102,99; вычислено *MR* 103,89

Найдено %: C 45,12; H 9,73; Si 28,96
$C_{14}H_{34}O_3Si_4$. Вычислено %: C 46,40; H 9,39; Si 30,93

в) Синтез 1,5-гексаметил-2,3,4-триэтил-2,3,4-тривинилпентасилоксана. Синтез 1,5-гексаметил-2,3,4-триэтил-2,3,4-тривинилпентасилоксана проводился аналогично. Из 30,62 *г* (0,198 *мол*) винилэтилдихлорсилана и 14,32 *г* (0,131 *мол*) триметилхлорсилана было получено 16,8 *г* масла; 55,17% от теорет. При разгонке масла в вакууме была выделена фракция с т. кип. 145—152° (5 *мм*) выход 7,6 *г*; 24,95% от теорет.; n_D^{20} 1,4215; d_4^{20} 0,9235; найдено *MR* 128,95; вычислено *MR* 130,4

Найдено %: C 45,69; H 9,84; Si 28,81
$C_{18}H_{42}O_4Si_5$. Вычислено %: C 46,75; H 9,09; Si 30,30

г) Синтез 1,6-гексаметил-2,3,4,5-тетраэтил-2,3,4,5-тетравинилгексасилоксана. Синтез 1,6-гексаметил-2,3,4,5-тетраэтил-2,3,4,5-тетравинилгексасилоксана проводился аналогично. Из 31,63 *г* (0,204 *мол*) винилэтилдихлорсилана и 11,1 *г* (0,10 *мол*) триметилхлорсилана было получено 25,6 *г* масла; 89,28% от теорет. При разгонке масла в вакууме была выделена фракция с т. кип. 171—190° (5 *мм*) ; 2,37 *г*; 9,25% от теорет; n_D^{20} 1,4284; d_4^{20} 0,9457; найдено *M* 546,2; вычислено *M* 562; найдено *MR* 152,14; вычислено *MR* 158,9

Найдено %: C 44,71; H 9,36; Si 28,36
$C_{22}H_{50}O_5Si_6$. Вычислено %: C 46,97; H 8,89; Si 29,89

д) Синтез винилнонаметилтетрасилоксана. В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и термометром наливалась дистиллированная вода 400 *мл*. При интенсивном перемешивании и нагревании (температура воды 80°) приливалась смесь хлоридов 40,4 *г* (0,25 *мол*) винилтрихлорсилана и 81,5 *г* (0,75 *мол*) триметилхлорсилана в течение

2,5 *ч* (температура 80—86°). После окончания прилива хлоридов, смесь перемешивалась в течение 0,5 *ч*, охлаждалась и переносилась в делительную воронку и в ней промывалась до отрицательной реакции на хлорион. Затем масло сушилось и перегонялось в вакууме. При разгонке была выделена фракция с т. кип. 133—140 (4 *мм*); 14,08 *г*; 4,4% от теорет. n_D^{20} 1,4099; d_4^{20} 0,9432; найдено *MR* 84,69; вычислено *MR* 90,44

Найдено %: C 39,45; H 8,7; Si 34,27
$C_{11}H_{30}O_3Si_4$. Вычислено %: C 40,99; H 9,32; Si 34,78

Синтез винилэтилдиэтоксисилана

В трехгорлую колбу с обратным холодильником, термометром и мешалкой загружалось 18,42 *г* (0,11 *мол*) винилэтилдихлорсилана и при перемешивании приливался абсолютный этиловый спирт 12 *г* (0,26 *мол*), взятый в избытке. Вначале температура реакционной смеси понижалась до 16°. После введения всего спирта смесь нагревалась при 65—70° в течение 19 *ч*, до прекращения выделения хлористого водорода. Полученный эфир переносился в колбочку с елочным дефлегматором и перегонялся. Выделено 6,25 *г* (30,2% от теорет.) винилэтилэтоксисилана с т. кип. 149—152°; n_D^{20} 1,4062; d_4^{20} 0,8850; найдено *MR* 48,97; вычислено *MR* 49,88.

Найдено %: Si 15,68
$C_8H_{18}O_2Si$. Вычислено %: Si 16,09

Синтез винилэтилдибутоксисилана

Синтез винилэтилдибутоксисилана проводился аналогично описанному выше из 15,57 *г* (0,1 *мол*) винилэтилдихлорсилана и 15,02 *г* (0,2 *мол*) н. бутилового спирта при 70—80°. При разгонке под вакуумом было выделено 5,6 *г* вещества (24,3% от теорет.), d_4^{20} 0,8509; n_D^{20} 1,4146; найдено *MR* 67,63; выделено *MR* 68,47

Найдено %: C 60,04; H 11,61; Si 11,80
$C_{12}H_{26}O_2Si$. Вычислено %: C 62,60; H 11,30; Si 12,17

Синтез винилэтилдиизобутоксисилана

Винилэтилдиизобутоксисилан получен аналогично из 12 *г* (0,077 *мол*) винилэтилдихлорсилана и 14 *г* (0,19 *мол*) изобутилового спирта; получено 8,1 *г* (45,7% от теорет.) продукта с т. кип. 60—61° (4 *мм*); d_4^{20} 0,8479; n_D^{20} 1,4139; найдено *MR* 67,75; вычислено *MR* 68,47.

Найдено %: C 60,58; H 10,60; Si 12,00
$C_{12}H_{26}O_2Si$. Вычислено %: C 62,20; H 11,30; Si 12,17

Синтез винилэтилдиацетоксисилана

В трехгорлую колбу с обратным холодильником, мешалкой и термометром загружался безводный ацетат натрия 11,0 *г* (0,13 *мол*) и заливался толуолом (25 *мл*). При работающей мешалке приливался винилэтилдихлорсилан 10,4 *г* (0,065 *мол*) и температура реакционной смеси постепенно повышалась до 70—80°. Смесь прогревалась в течение 17 *ч*; затем фильтрованием на воронке Бюхнера отделялась поваренная соль. При разгонке жидкости под вакуумом получено вещество 5,8 *г* [42,8% от теорет. с т. кип. 54—56° (4 *мм*)]; d_1^{20} 1,0216; n_D^{20} 1,4165; найдено *MR* 49,66; вычислено *MR* 49,93; ($OCOCH_3$) 58,41%; (58,42% от теорет.).

Найдено %: C 48,30; H 6,73; Si 13,49
$C_8H_{14}O_4Si$. Вычислено %: C 47,52; H 6,93; Si 13,31

ВЫВОДЫ

1. Методом согидролиза винилэтилдихлорсилана с триметилхлорсиланом синтезированы линейные 1-*n*-гексаметилвинилэтилсилоксаны и изучена их вязкость в интервале температур от —15 до +120°. Найдено, что коэффициенты вязкости у них близки к коэффициентам вязкости для линейных полидиметилсилоксанов, а энергия активации вязкого течения несколько выше, чем у линейных полидиметилсилоксанов.

2. Получены производные винилэтилдихлорсилана и изучены их свойства.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. M. J. Hunter, E. L. Warrick, J. E. J. Hyde, C. C. Currie, J. Am. Chem. Soc. 68, 2284 (1946).
2. Geo, H. Wagner, Ам. пат. 2637738 (5. V. 1953); Chem. Abst. 48, 14 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

К. А. АНДРИАНОВ и В. А. ОДИНЕЦ

О ПРОЧНОСТИ КРЕМНЕУГЛЕРОДНОЙ СВЯЗИ В ХЛОРФЕНИЛТРИХЛОРСИЛАНАХ И ХЛОРФЕНИЛЭТИЛДИХЛОРСИЛАНАХ

Исследование прочности кремнеуглеродной связи к действию различных химических реагентов представляет определенный интерес. Изучению расщепления тетразамещенных силанов и алкилхлорсиланов был посвящен ряд исследований. Из литературы известно, что при действии хлористого водорода в среде ледяной уксусной кислоты на фенилтриметилсилан и его производные имеет место отрыв фенильной группы. Установлено, что фенильная группа отщепляется легче, чем *p*-хлорфенильная и *m*-хлорфенильная группы [1]. Результаты расщепления триметилхлорфенилсиланов указывают на дезактивирующее влияние атома хлора у этих соединений. Работы по расщеплению тетразамещенных алкил(арил)-силанов хлористым водородом в среде ледяной уксусной кислоты и концентрированной серной кислоты показали, что расщепление облегчается, если тетразамещенные силаны имеют заместители, которые способны нагнетать электроны к Si — C-связи [2, 3]. Было изучено также расщепление Si—C-связи щелочами, амидами и алкоголятами. Установлено, что тетраалкилсиланы устойчивы в щелочной среде, а алифатические тетразамещенные силаны с галоидом в радикале способны расщепляться с разрывом Si — C-связи [4—7].

Расщепление Si— C-связи облегчается с увеличением числа галоидов в алкильных группах. Ненасыщенные органические радикалы легче отщепляются, чем насыщенные. Наименее устойчивыми являются тетразамещенные силаны, содержащие фенильный радикал [8, 9]. Метильные и хлорметильные группы, присоединенные к кремнию у метилхлорсиланов, отщепляются при действии щелочей, причем легкость расщепления возрастает по мере увеличения степени замещения водорода в метильной группе галоидом. Как видно из литературного обзора, исследования устойчивости Si — C связи проводились только с тетразамещенными алкиларилсиланами и метилхлорсиланами. Безусловно большой интерес представляет выяснение устойчивости Si — C-связи при гидролизе в водных средах соединений, содержащих хлор в ароматическом ядре, а именно у хлорфенилэтилдихлорсиланов и у хлорфенилтрихлорсиланов. Наши опыты показали, что гидролиз хлорфенилтрихлорсиланов при 38—40° независимо от положения и количества хлора, содержащегося в фенильном радикале, как в кислой, так и в щелочной средах, протекает без заметного разрыва Si — C-связи по схеме:

$$x\mathrm{Cl}_n\mathrm{C_6H}_{5-n}\mathrm{SiCl_3} \xrightarrow{3x\,\mathrm{H_2O}} (\mathrm{Cl}_n\mathrm{C_6H}_{5-n}\mathrm{SiO}_{1,5})_x + 3x\mathrm{HCl}.$$

Не было найдено заметного различия в устойчивости связи атома кремния с углеродом фенильного ядра у хлорфенилтрихлорсиланов, когда хлор находился в ядре в 3-, 1,3-, 1,3,5-, 1,2,3,5- и 1,2,3,4,5-положении по отношению к атому кремния.

Хлорфенилэтилдихлорсиланы гидролизуются в кислой и щелочной средах также без отрыва хлорфенильной и этильной групп по реакции:

$$x \begin{matrix} Cl_nC_6H_{5-n} \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> SiCl_2 \xrightarrow{2xH_2O} \left(\begin{matrix} Cl_nC_6H_{5-n} \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!> SiO \right)_x + 2xHCl.$$

Указанные схемы реакций подтверждаются данными анализа полученных полимеров.

Экспериментальные данные гидролиза хлорфенилтрихлорсиланов и хлорфенилэтилдихлорсиланов в кислой и щелочной средах показывают, что введение атомов хлора в фенильный радикал повышает полярность связи Si — C значительно меньше, чем введение хлора в метильную группу. Например трихлорметильная группа отщепляется от атома кремния под действием воды при комнатной температуре, дихлорметильная группа при 45°, а хлорметильная группа отщепляется только при 110° под действием 10%-ного раствора едкого кали в бутаноле.

При действии на хлорфенилтрихлорсиланы при 38—40° 10—16%-ного водного раствора щелочи и 10—14%-ного водного раствора хлористого водорода не наблюдается отрыва фенильной, хлорфенильной, дихлорфенильной, трихлорфенильной, тетрахлорфенильной и пентахлорфенильной групп. Введение в фенильный радикал тетрафенилсилана нитрогруппы резко увеличивает электроотрицательность ароматического ядра и положительную поляризацию кремния и значительно облегчает отрыв фенильного радикала в щелочной среде. Расщепление Si — C-связи активируется наличием в фенильном радикале метоксильных и даже метильных групп. Хлор в хлорфенилтрихлорсиланах и хлорфенилэтилдихлорсиланах дезактивирует фенильное ядро, и расщепления Si — C-связи не наблюдается ни в кислой, ни в щелочной средах. Увеличение числа атомов хлора в фенильном радикале от одного до пяти в хлорфенилтрихлорсиланах и от одного до четырех — в хлорфенилэтилдихлорсиланах не оказывает заметного влияния на прочность Si — C-связи к действию щелочной и кислой среды, как это видно из таблицы.

Формула исходного соединения	Общая формула продукта гидролиза	C : Si			Cl : Si		
		вычислено	найдено		вычислено	найдено	
			кислая среда	щелочн. среда		кислая среда	щелочн. среда
$ClC_6H_4SiCl_3$	$(ClC_6H_4SiO_{1,5})_n$	2,57	2,68	2,27	1,26	1,32	1,15
$Cl_2C_6H_3SiCl_3$	$(Cl_2C_6H_3SiO_{1,5})_n$	2,57	2,66	2,08	2,53	2,32	—
$Cl_3C_6H_2SiCl_3$	$(Cl_3C_6H_2SiO_{1,5})_n$	2,57	2,61	2,04	—	—	—
$Cl_4C_6HSiCl_3$	$(Cl_4C_6HSiO_{1,5})_n$	2,57	2,63	2,23	—	—	—
$Cl_5C_6SiCl_3$	$(Cl_5C_6SiO_{1,5})_n$	2,57	2,65	2,31	6,32	6,45	5,49
$(ClC_6H_4)(C_2H_5)SiCl_2$	$((ClC_6H_4)(C_2H_5)SiO)_n$	3,42	3,39	3,07	1,26	1,28	1,18
$(Cl_2C_6H_3)(C_2H_5)SiCl_2$	$((Cl_2C_6H_3)(C_2H_5)SiO)_n$	3,42	3,39	3,27	2,53	2,65	2,46
$(Cl_3C_6H_2)(C_2H_5)SiCl_2$	$((Cl_3C_6H_2)(C_2H_5)SiO)_n$	3,42	3,18	3,29	3,80	3,20	3,25
$(Cl_4C_6H)(C_2H_5)SiCl_2$	$((Cl_4C_6H)(C_2H_5)SiO)_n$	3,42	3,5	3,30	—	—	—

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлорфенилтрихлорсиланы, применяемые для гидролиза, были получены хлорированием фенилтрихлорсилана, а хлорфенилэтилдихлорсиланы были получены из этилмагнийбромида и соответствующих хлорфенилтрихлорсиланов.

А. Получение хлорфенилтрихлорсиланов [10] В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещалось 211 *г* (1 *мол*) фенилтрихлорсилана (т. кип. 201°), содержание хлора 50,05% и 1,05 *г* (0,5% от веса хлорида) безводного хлорного железа. Реакционная смесь нагревалась до 60° и затем в реакционную колбу пропускался хлор со скоростью 0,1—0,2 *л/мин*. Ход хлорирования контролировался по изменению удельного веса. В процессе хлорирования температура поддерживалась 70—80°. Хлорирование продолжалось 10—15 *ч*. Продукт реакции перегонялся в вакууме. Ректификацией хлорированного фенилтрихлорсилана были выделены: 3-хлорфенилтрихлорсилан с т. кип. 90—95° (10 *мм*); d_4^{20} 1,4102; 1,3-дихлорфенилтрихлорсилан с т. кип. 105—110° (10 *мм*); d_4^{20} 1,4801; 1,3,5-трихлорфенилтрихлорсилан с т. кип. 123—125° (10 *мм*); d_4^{20} 1,5530.

В результате более глубокого хлорирования были выделены в небольшом количестве: 1,2,3,4-тетрахлорфенилтрихлорсилан с т. кип. 135—137° (10 *мм*); d_1^{20} 1,6210; 1,2,3,4,5-пентахлорфенилтрихлорсилан с т. кип. 147—150° (10 *мм*).

Б. Получение хлорфенилэтилдихлорсиланов. В трехгорлую колбу помещался металлический магний (стружки), смачивался эфиром и нагревался до 36—38°. Затем из воронки по каплям вводилась затравка 20 *г* смеси бромистого этила с серным эфиром (соотношение 1 : 5). После введения затравки в колбу из капельной воронки постепенно вводилась смесь, состоящая из рассчитанного количества хлорированного фенилтрихлорсилана, бромистого этила и толуола. Реакционная смесь вводилась при интенсивном перемешивании. В процессе реакции температура поддерживалась 38—40°. После окончания введения реакционной смеси продукт реакции перемешивался еще 2 *ч* при 70—80°, затем охлаждался, фильтровался и фильтрат перегонялся в вакууме. Для гидролиза были использованы следующие хлорфенилэтилдихлорсиланы, полученные по этой методике: 3-хлорфенилэтилдихлорсилан с т. кип. 116—118° (7 *мм*); d_4^{20} 1,2947; 1,3-дихлорфенилэтилдихлорсилан с т. кип. 130—132° (10 *мм*); d_4^{20} 1,4381; 1,3,5-трихлорфенилэтилдихлорсилан с т. кип. 142—144° (12 *мм*); d_4^{20} 1,4921; 1,2,3,5-тетрахлорфенилэтилдихлорсилан с т. кип. 123—125° (3 *мм*); d_4^{20} 1,5396.

I. Гидролиз хлорфенилтрихлорсиланов в кислой среде

а) Гидролиз 3-хлорфенилтрихлорсилана. В реакционную колбу помещалось 30 *г* воды и 30 *мл* серного эфира. Затем при непрерывном перемешивании водилось 10 *г* (0,04 *мол*) хлорфенилтрихлорсилана в 20 *мл* серного эфира. Время введения хлорида продолжалось 3—5 *мин*. По окончании введения хлорфенилтрихлорсилана реакционная смесь перемешивалась еще 30 *мин*. Температура реакции поддерживалась не выше 40°. После окончания реакции органический слой отделялся от водного, промывался водой и сушился. После фильтрования эфир отгонялся сначала при атмосферном давлении, а остатки эфира удалялись «упариванием» в вакууме при 40° (15 *мм*) до постоянного веса. Было получено 6,3 *г* хрупкого полимера, растворимого в бензоле, толуоле, ацетоне, бензине и других органических растворителях

Найдено %:	C 42,95; 42,73;	H 2,96; 2,72;	Si 16.23; 15,98;	Cl 21,2; 21,4
$(ClC_6H_4SiO_{1,5})_n$. Вычислено %:	C 44,05;	H 2,44;	Si 17,13;	Cl 21,68

б) Гидролиз 1,3-дихлорфенилтрихлорсилана. Гидролиз проводили по методике, описанной выше. Для гидролиза было взято 10 *г* (0,035 *мол*) 1,3-дихлорфенилтрихлорсилана. В результате гидролиза после отмывки

от соляной кислоты и высушивания до постоянного веса было получено 6,5 *г* белого хрупкого полимера

Найдено %: C 36,82; 36,85; H 2,38; 2,49; Si 13,98; 13,62; Cl 32,5; 31,7
$(Cl_2C_6H_3SiO_{1,5})_n$. Вычислено %: C 36,37; H 1,56; Si 14,15; Cl 35,85

в) **Гидролиз 1,3,5-трихлорфенилтрихлорсилана.** Гидролиз проводили аналогично. Для гидролиза было взято 10 *г* (0,031 *мол*) 1,3,5-трихлорфенилтрихлорсилана. Было получено 6,2 *г* полимера

Найдено %: C 32,8; 33,5; H 1,89; 2,04; Si 13,19; 13,09
$(Cl_3C_6H_2SiO_{1,5})_n$. Вычислено %: C 30,98; H 0,87; Si 12,05

г) **Гидролиз 1,2,3,5-тетрахлорфенилтрихлорсилана.** Гидролиз проводили аналогично. Для гидролиза было взято 10 *г* (0,028 *мол*) 1,2,3,5-тетрахлорфенилтрихлорсилана. В результате было получено 6,1 *г* полимера

Найдено %: C 26,65; 26,8; H 0,93; 0,94; Si 10,3; 10,13
$(Cl_4C_6HSiO_{1,5})_n$. Вычислено %: C 26,98; H 0,37; Si 10,47

д) **Гидролиз 1,2,3,4,5-пентахлорфенилтрихлорсилана.** Гидролиз проводили аналогично. Для гидролиза было взято 10 *г* (0,026 *мол*) 1,2,3,4,5-пентахлорфенилтрихлорсилана. В результате было получено 5,4 *г* полимера

Найдено %: C 23,06; 22,6; H 0,66; 0,95; Si 8,85; 8,37; Cl 55,29; 55,16
$(Cl_5C_6SiO_{1,5})_n$. Вычислено %: C 23,9; H— Si 9,29; Cl 58,79

II. Гидролиз хлорфенилэтилдихлорсиланов

а) **Гидролиз 3-хлорфенилэтилдихлорсилана.** Гидролиз проводили по методике, описанной выше для гидролиза хлорфенилтрихлорсилана. Взято 10 *г* (0,0417 *мол*) 3-хлорфенилэтилдихлорсилана. В результате, после отмывки от соляной кислоты и отгонки растворителя, было получено 6,3 *г* смолоподобного полимера, растворимого в органических растворителях

Найдено %: C 49,24; 49,90; H 3,29; 4,12; Si 14,47; 14,75; Cl 18,6; 18,8
$\left(\begin{matrix}ClC_6H_4 \\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>SiO\right)_n$. Вычислено %: C 52,02 H 4,87; Si 15,18; Cl 19,2

б) **Гидролиз 1,3-хлорфенилэтилдихлорсилана.** Гидролиз проводили аналогично. Для гидролиза было взято 10 *г* (0,036 *мол*) 1,3-дихлорфенилэтилдихлорсилана. Было получено 7,1 *г* смолоподобного полимера

Найдено %: C 41,24; 41,14; H 3,35; 3,27; Si 11,96; 12,36; Cl 32,3; 32,2
$\left(\begin{matrix}Cl_2C_6H_3 \\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>SiO\right)_n$. Вычислено %: C 43,85; H 3,65; Si 12,79; Cl 32,38

в) **Гидролиз 1,3,5-трихлорфенилдихлорсилана.** Гидролиз проводили аналогично. Было взято 10 *г* (0,032 *мол*) 1,3,5-трихлорфенилэтилдихлорсилана. В результате гидролиза было получено 6,4 *г* полимера.

Найдено %: C 40,2; 40,4; H 2,61; 2,58; Si 12,65; 12,65; Cl 40,6; 40,3
$\left(\begin{matrix}Cl_3C_6H_2 \\ C_2H_5\end{matrix}\!\!>SiO\right)_n$. Вычислено %: C 37,9; H 2,76; Si 11,03; Cl 41,97

г) **Гидролиз 1,2,3,5-тетрахлорфенилэтилдихлорсилана.** Гидролиз проводили аналогично. Для гидролиза было взято 10 *г* (0,029 *мол*) 1,2,3,5-тетрахлорфенилэтилдихлорсилана. В результате было получено 4 *г* полимера

$$\left(\begin{matrix} Cl_4C_6H \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>SiO\right)_n.$$
Найдено %: C 35,9; 35,5; H 1,90; 2,28; Si 10,23; 10,17
Вычислено %: C 33,35; H 2,08; Si 9,72

III. Гидролиз хлорфенилтрихлорсиланов в щелочной среде

а) **Гидролиз 3-хлорфенилтрихлорсилана.** В реакционную колбу помещалось 30 *г* воды, 30 *г* серного эфира и 5,14 *г* химически чистого едкого натра. Затем при интенсивном перемешивании в реакционную колбу в течение 3—5 *мин* вводилось 10 *г* (0,04 *мол*) 3-хлорфенилтрихлорсилана в 20 *мл* серного эфира. По окончании введения хлорида смесь перемешивалась еще 30 *мин* при 40°. После окончания реакции органический слой отделяли от водного, промывали водой до нейтральной реакции и высушивали. После фильтрования серный эфир отгонялся сначала при атмосферном давлении, а остатки растворителя удалялись отгонкой оставшегося эфира в вакууме до постоянного веса кубового остатка [40°(15 *мм*)]. В результате гидролиза было получено 5 *г* белого хрупкого полимера, растворимого в органических растворителях.

Найдено %: C 41,02; 40,54; H 2,38; 2,66; Si 18,14; 17,89; Cl 20,7; 20,9
$(ClC_6H_4SiO_{1,5})_n$. Вычислено %: C 44,05; H 2,44; Si 17,13; Cl 21,68

б) **Гидролиз 1,3-дихлорфенилтрихлорсилана.** Гидролиз проводили аналогично. Для гидролиза было взято 10 *г* (0,035 *мол*) 1,3-дихлорфенилтрихлорсилана и 4,32 *г* едкого натра. В результате было получено 5 *г* полимера

Найдено %: C 36,9; 37,3; H 2,67; 2,49; Si 17,75; 17,79; Cl 28,8; 28,6
$(Cl_2C_6H_3SiO_{1,5})_n$. Вычислено %: C 36,37; H 1,56; Si 14,15; Cl 35,85

в) **Гидролиз 1,3,5-трихлорфенилтрихлорсилана.** Гидролиз проводили аналогично. Было взято 10 *г* (0,031 *мол*) 1,3,5-трихлорфенилтрихлорсилана и 3,84 *г* едкого натра. В результате гидролиза было получено 5,4 *г* хрупкого полимера

Найдено %: C 27,47; 27,47; H 2,33; 2,20; Si 13,22; 13,64
$(Cl_3C_6H_2Si_{0,5})_n$. Вычислено %: C 30,98; H 0,87; Si 12,05

г) **Гидролиз 1,2,3,5-тетрахлорфенилтрихлорсилана.** Гидролиз проводили аналогично. Для гидролиза было взято 10 *г* (0,028 *мол*) 1,2,3,5-тетрахлорфенилтрихлорсилана и 3,55 *г* (0,088 *мол*) едкого натра. Получено 5,9 *г* полимера

Найдено %: C 28,55; 28,27; H 1,01; 1,09: Si 12,78; 12,64
$(Cl_4C_6HSiO_{1,5})_n$. Вычислено %: C 26,98; H 0,37; Si 10,47

д) **Гидролиз 1,2,3,4,5-пентахлорфенилтрихлорсилана.** Гидролиз проводили аналогично. Было взято 10 *г* (0,026 *мол*) 1,2,3,4, 5-пентахлорфенилтрихлорсилана и 3,24 *г* (0,081 *мол*) химически чистого едкого натра. Получено 5,5 *г* полимера

Найдено %: C 23,19; 23,86; H 1,07; 1,04; Si 10,08; 10,25; Cl 55,6; 55,9
$(Cl_5C_6SiO_{1,5})_n$. Вычислено %: C 23,9; H —; Si 9,29; Cl 58,79

IV. Гидролиз хлорфенилэтилдихлорсиланов в щелочной среде

а) Гидролиз 3-хлорфенилэтилдихлорсилана. Гидролиз проводили по методике, описанной для 3-хлорфенилтрихлорсилана. Было взято 10 *г* (0,0417 *мол*) 3-хлорфенилэтилдихлорсилана и 3,45 *г* (0,086 *мол*) едкого натра. В результате получено 6,8 *г* смолоподобного полимера

Найдено %: C 49,37; 49,46; H 4,61; 4,45; Si 16,03; 16,02; Cl 18,9; 18,3

$\left(\begin{matrix} ClC_6H_4 \\ C_2H_5 \end{matrix} > SiO\right)_n$. Вычислено %: C 52,04; H 4,87; Si 15,18; Cl 19,2

б) Гидролиз 1,3-дихлорфенилэтилдихлорсилана. Гидролиз проводили аналогично. Было взято 10 *г* (0,036 *мол*) 1,3-дихлорфенилтрихлорсилана и 3,0 *г* (0,075 *мол*) едкого натра. Получено 7 *г* полимера

Найдено %: C 42,46; 42,32; H 3,13; 3,13; Si 13,19; 12,93; Cl 32,1; 32,2

$\left(\begin{matrix} Cl_2C_6H_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} > SiO\right)_n$. Вычислено %: C 43,85; H 3,65; Si 12,79; Cl 32,32

в) Гидролиз 1,3,5-трихлорфенилэтилдихлорсилана. Гидролиз проводили аналогично. Было взято 10 *г* (0,032 *мол*) 1,3,5-трихлорфенилэтилдихлорсилана и 2,68 *г* (0,067 *мол*) едкого натра. Получено 6,4 *г* полимера

Найдено %: C 38,8; 38,7; H 1,99; 2,09; Si 11,71; 11,93; Cl 38,0; 38,5

$\left(\begin{matrix} Cl_3C_6H_2 \\ C_2H_5 \end{matrix} > SiO\right)_n$. Вычислено %: C 37,9; H 2,76; Si 11,04; Cl 41,97

г) Гидролиз 1,2,3,5-тетрахлорфенилэтилдихлорсилана. Гидролиз проводили аналогично. Было взято 10 *г* (0,029 *мол*) 1,2,3,5-тетрахлорфенилэтилдихлорсилана и 2,44 *г* (0,061 *мол*) едкого натра. Получено 6,1 *г* смолоподобного полимера

Найдено %: C 36,5; 36,2; H 2,70; 2,48; Si 11,0; 11,09

$\left(\begin{matrix} Cl_4C_6H \\ C_2H_5 \end{matrix} > SiO\right)_n$. Вычислено %: C 33,35; H 2,08; Si 9,72

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование гидролиза хлорфенилтрихлорсиланов в кислой и щелочной средах и установлено, что отщепление хлорфенильной, дихлорфенильной, трихлорфенильной, тетрахлорфенильной и пентахлорфенильной групп не наблюдается.

2. Проведены гидролизы хлорфенилэтилхлорсиланов в кислой и щелочной средах и установлено, что отщепление хлорфенильной, дихлорфенильной, трихлорфенильной, тетрахлорфенильной и этильной групп не наблюдается.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
15. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Benkeser, H. R. Krysiak, J. Am. Chem. Soc. 75, 4528 (1953).
2. I. C. Eaborn, J. Chem. Soc. Ost. 3148 (1953).
3. B. H. Meen, H. Gilman, J. Org. Chem. 20, № 1, 73 (1955).
4. R. H. Krieble, I. R. Elliot, J. Am. Chem. Soc. 67, 1810 (1945).
5. R. H. Krieble, I. R. Elliot., J. Am. Chem. Soc. 68, 2291 (1946).
6. F. Whitmore, L. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 68, 485 (1946).
7. E. Larsson, L. Knopp, Acta chem. scand. I, 268 (1947).
8. H. Gilman, A. G. Brook, L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. 75, 4531 (1953).
9. H. Gilman, L. S. Miller, J. Am. Chem. Soc. 73, 968 (1951).
10. А. Я. Якубович и Г. В. Моцарев, ЖОХ, 26, № 2, 568 (1956).

III. Триэтилсилиловый эфир метилдиэтилсилилпропионовой кислоты $CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2COOSi(C_2H_5)_3$

Смесь 24,0 *г* (0,13 *мол*) триэтилсилилпропионата и 17,3 *г* (0,10 *мол*) метилдиэтилсилилпропионовой кислоты (VII) нагревалась 5 *ч* при 190—200°. Отогнано 7,2 *г* пропионовой кислоты. Фракционированием продуктов реакции выделено 22,0 *г* (выход 76,1%) вещества (III). Найдено *M* 280; 283; эфирное число 191; 189; Si 18,63%; вычислено для $C_{14}H_{32}O_2Si_2$ *M* 288,5; эфирное число 194,4; Si 19,45%.

IV. Ди(триэтилсилиловый эфир) 4,4,6,6-тетраметил-4, 6-дисила-5-оксанонандикарбоновой кислоты $[(C_2H_5)_3SiOOCCH_2CH_2Si(CH_3)_2]_2O$

Смесь 8,4 *г* (0,03 *мол*) 4,4,6,6-тетраметил-4-дисила-5-оксанонандикарбоновой кислоты [т. пл. 54°; т. кип. 127° (10 *мм*)], полученной по методу Соммера с сотрудниками [4], и 24,0 *г* (0,13 *мол*) триэтилсилилпропионата нагревалась 6 *ч* при 200—210°. Отогнано 4,3 *г* пропионовой кислоты. Фракционированием выделено 9,0 *г* (выход 58,8%) вещества (IV). Найдено *M* 512; 520; эфирное число 227; 230; Si 21,70%; вычислено для $C_{22}H_{50}O_5Si_4$ *M* 506,9; эфирное число 221; Si 22,14%.

V. Ди(триэтилсилиловый эфир) 4, 4, 6, 6-тетраэтил-4,6-дисилил-5-оксанонандикарбоновой кислоты $[(C_2H_5)_3SiOOCCH_2CH_2Si(C_2H_5)_2]_2O$

Смесь 18,8 *г* (0,10 *мол*) триэтилсилилпропионата и 12,7 *г* (0,038 *мол*) вещества (VIII) нагревалась 6 *ч* при 190—200°. Отогнано 5,8 *г* пропионовой кислоты. Фракционированием выделено 7,9 *г* (выход 37,1%) вещества (V). Найдено *M* 547; 551; эфирное число 218; 207; Si 19,30%; вычислено для $C_{26}H_{58}O_5Si_4$ *M* 563,0; эфирное число 199; Si 19,94%.

VI. Метилдиэтилсилилметилмалонат $CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2$

К приготовленному из 1000 *мл* абсолютного этанола 320,2 *г* (2,0 *мол*) малонового эфира и 42,6 *г* (1,85 *г*-атома) металлического натрия Na-малоновому эфиру добавлялось 280 *г* (1,85 *мол*) метилдиэтилхлорметилсилана (т. кип. 153°; n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,8988). Реакция и последующая обработка производились по методике, описанной в литературе [5]. Фракционированием выделено 321 *г* (выход 63,2%) вещества (VI); т. кип. 141° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 0,9681; найдено *MR* 74,92; *M* 268; Si 9,87%; вычислено для $C_{13}H_{26}O_4Si$; *MR* 75,49; *M* 274,4; Si 10,23%.

VII. Метилдиэтилсилилпропионовая кислота $CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2COOH$

В колбу, снабженную обратным холодильником, содержавшую нагретый до 90° раствор едкого кали (255,4 *г* KOH в 255 *мл* H_2O), добавлялось по каплям 314 *г* (1,14 *мол*) вещества VI. Реакция завершалась нагреванием в течение 1,5 *ч*. Реакционная смесь выпаривалась в фарфоровой чашке почти досуха; выпавшая соль растворялась в 400 *мл* воды, и к водному раствору соли добавлялось 597 *мл* концентрированной соляной кислоты. Верхний слой кремнеорганической кислоты отделялся, водный слой экстрагировался серным эфиром и эфирные вытяжки присоединялись к слою кремнеорганической кислоты. После промывки водой и высушивания безводным $CuSO_4$ эфир отгонялся. Фракционированием в вакууме получено 148,8 *г* (выход 75,3%) вещества (VII); т. кип. 138,5° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4455; d_4^{20} 0,9306; найдено *MR* 49,61; кислотное число 326; Si 16,23%; вычислено для $C_8H_{18}O_2Si$ *MR* 49,37; кислотное число 323,7; Si 16,19%.

VIII. 4,4,6,6-Тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанондикарбоновая кислота $[HOOCCH_2CH_2Si(C_2H_5)_2]_2O$

В колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, вносилось 98 *мл* концентрированной H_2SO_4 и в течение 1 *ч* добавлялось по каплям 96,6 *г* вещества (VII). Реакция сопровождалась разогреванием смеси и выделением газа. Для завершения реакции смесь перемешивалась при комнатной температуре 1,5—2 *ч*, до прекращения выделения газа. Реакционная смесь выливалась в стакан со льдом, при этом выпадали кристаллы вещества (VIII), плавившиеся при комнатной температуре. Двухосновная кислота извлекалась эфиром, и эфирный раствор высушивался $CaCl_2$. После отгонки эфира остаток фракционировался. Выделено 70,0 *г* (выход 83,7%) вещества (VIII); т. кип. 154—155° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4645; d_4^{20} 1,0356; найдено *MR* 89,21; кислотное число 334; 337; Si 17,05%; С 49,79%; Н 8,98%; вычислено для $C_{14}H_{30}O_5Si_2$ *MR* 89,06; кислотное число 335,4; Si 16,78%; С 50,27%; Н 9,04%.

ВЫВОДЫ

1. Переацилированием алкилсилилпропионатов одно- и двухосновными кремнеорганическими кислотами получено 5 новых кремнеорганических эфиров кремнеорганических кислот.

2. В качестве промежуточных соединений синтезированы: метилдиэтилсилилпропионовая кислота, метилдиэтилсилилметилмалонат и 4,4,6,6-тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая кислота.

3. Показано, что при действии концентрированной серной кислоты на метилдиэтилсилилпропионовую кислоту при комнатной температуре происходит разрыв связи CH_3—Si и с хорошим выходом образуется 4,4,6,6-тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая кислота.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
15. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Brook, J. Am. Chem. Soc. 77, 4827 (1955).
2. H. H. Anderson, G. M. Stanislow, J. Org. Chem. 18, 1716 (1953).
3. Д. Н. Андреев, Б. Н. Долгов и Э. В. Кухарская, Изв. АН СССР, ОХН 1955, № 3, 528.
4. L. H. Sommer, N. S. Marans, G. M. Goldberg, J. Rockett, R. P. Pioch, J. Am. Chem. Soc. 73, 882 (1951).
5. L. H. Sommer, J. R. Gold, G. M. Goldberg, N. S. Marans, J. Am. Chem. Soc. 71, 1509 (1949).

III. Триэтилсилиловый эфир метилдиэтилсилилпропионовой кислоты $CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2COOSi(C_2H_5)_3$

Смесь 24,0 *г* (0,13 *мол*) триэтилсилилпропионата и 17,3 *г* (0,10 *мол*) метилдиэтилсилилпропионовой кислоты (VII) нагревалась 5 *ч* при 190—200°. Отогнано 7,2 *г* пропионовой кислоты. Фракционированием продуктов реакции выделено 22,0 *г* (выход 76,1%) вещества (III). Найдено *M* 280; 283; эфирное число 191; 189; Si 18,63%; вычислено для $C_{14}H_{32}O_2Si_2$ *M* 288,5; эфирное число 194,4; Si 19,45%.

IV. Ди(триэтилсилиловый эфир) 4,4,6,6-тетраметил-4, 6-дисила-5-оксанонандикарбоновой кислоты $[(C_2H_5)_3SiOOCCH_2CH_2Si(CH_3)_2]_2O$

Смесь 8,4 *г* (0,03 *мол*) 4,4,6,6-тетраметил-4-дисила-5-оксанонандикарбоновой кислоты [т. пл. 54°; т. кип. 127° (10 *мм*)], полученной по методу Соммера с сотрудниками [4], и 24,0 *г* (0,13 *мол*) триэтилсилилпропионата нагревалась 6 *ч* при 200—210°. Отогнано 4,3 *г* пропионовой кислоты. Фракционированием выделено 9,0 *г* (выход 58,8%) вещества (IV). Найдено *M* 512; 520; эфирное число 227; 230; Si 21,70%; вычислено для $C_{22}H_{50}O_5Si_4$ *M* 506,9; эфирное число 221; Si 22,14%.

V. Ди(триэтилсилиловый эфир) 4, 4, 6, 6-тетраэтил-4,6-дисилил-5-оксанонандикарбоновой кислоты $[(C_2H_5)_3SiOOCCH_2CH_2Si(C_2H_5)_2]_2O$

Смесь 18,8 *г* (0,10 *мол*) триэтилсилилпропионата и 12,7 *г* (0,038 *мол*) вещества (VIII) нагревалась 6 *ч* при 190—200°. Отогнано 5,8 *г* пропионовой кислоты. Фракционированием выделено 7,9 *г* (выход 37,1%) вещества (V). Найдено *M* 547; 551; эфирное число 218; 207; Si 19,30%; вычислено для $C_{26}H_{58}O_5Si_4$ *M* 563,0; эфирное число 199; Si 19,94%.

VI. Метилдиэтилсилилметилмалонат $CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH(COOC_2H_5)_2$

К приготовленному из 1000 *мл* абсолютного этанола 320,2 *г* (2,0 *мол*) малонового эфира и 42,6 *г* (1,85 *г*-атома) металлического натрия Na-малоновому эфиру добавлялось 280 *г* (1,85 *мол*) метилдиэтилхлорметилсилана (т. кип. 153°; n_D^{20} 1,4400; d_4^{20} 0,8988). Реакция и последующая обработка производились по методике, описанной в литературе [5]. Фракционированием выделено 321 *г* (выход 63,2%) вещества (VI); т. кип. 141° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4408; d_4^{20} 0,9681; найдено *MR* 74,92; *M* 268; Si 9,87%; вычислено для $C_{13}H_{26}O_4Si$; *MR* 75,49; *M* 274,4; Si 10,23%.

VII. Метилдиэтилсилилпропионовая кислота $CH_3(C_2H_5)_2SiCH_2CH_2COOH$

В колбу, снабженную обратным холодильником, содержавшую нагретый до 90° раствор едкого кали (255,4 *г* KOH в 255 *мл* H_2O), добавлялось по каплям 314 *г* (1,14 *мол*) вещества VI. Реакция завершалась нагреванием в течение 1,5 *ч*. Реакционная смесь выпаривалась в фарфоровой чашке почти досуха; выпавшая соль растворялась в 400 *мл* воды, и к водному раствору соли добавлялось 597 *мл* концентрированной соляной кислоты. Верхний слой кремнеорганической кислоты отделялся, водный слой экстрагировался серным эфиром и эфирные вытяжки присоединялись к слою кремнеорганической кислоты. После промывки водой и высушивания безводным $CuSO_4$ эфир отгонялся. Фракционированием в вакууме получено 148,8 *г* (выход 75,3%) вещества (VII); т. кип. 138,5° (6 *мм*); n_D^{20} 1,4455; d_4^{20} 0,9306; найдено *MR* 49,61; кислотное число 326; Si 16,23%; вычислено для $C_8H_{18}O_2Si$ *MR* 49,37; кислотное число 323,7; Si 16,19%.

VIII. 4,4,6,6-Тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая кислота $[HOOCCH_2CH_2Si(C_2H_5)_2]_2O$

В колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой и капельной воронкой, вносилось 98 *мл* концентрированной H_2SO_4 и в течение 1 *ч* добавлялось по каплям 96,6 *г* вещества (VII). Реакция сопровождалась разогреванием смеси и выделением газа. Для завершения реакции смесь перемешивалась при комнатной температуре 1,5—2 *ч*, до прекращения выделения газа. Реакционная смесь выливалась в стакан со льдом, при этом выпадали кристаллы вещества (VIII), плавившиеся при комнатной температуре. Двухосновная кислота извлекалась эфиром, и эфирный раствор высушивался $CaCl_2$. После отгонки эфира остаток фракционировался. Выделено 70,0 *г* (выход 83,7%) вещества (VIII); т. кип. 154—155° (4 *мм*); n_D^{20} 1,4645; d_4^{20} 1,0356; найдено *MR* 89,21; кислотное число 334; 337; Si 17,05%; C 49,79%; H 8,98%; вычислено для $C_{14}H_{30}O_5Si_2$ *MR* 89,06; кислотное число 335,4; Si 16,78%; C 50,27%; H 9,04%.

ВЫВОДЫ

1. Переацилированием алкилсилилпропионатов одно- и двухосновными кремнеорганическими кислотами получено 5 новых кремнеорганических эфиров кремнеорганических кислот.
2. В качестве промежуточных соединений синтезированы: метилдиэтилсилилпропионовая кислота, метилдиэтилсилилметилмалонат и 4,4,6,6-тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая кислота.
3. Показано, что при действии концентрированной серной кислоты на метилдиэтилсилилпропионовую кислоту при комнатной температуре происходит разрыв связи CH_3—Si и с хорошим выходом образуется 4,4,6,6-тетраэтил-4,6-дисила-5-оксанонандикарбоновая кислота.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
15. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. A. G. Brook, J. Am. Chem. Soc. **77**, 4827 (1955).
2. H. H. Anderson, G. M. Stanislow, J. Org. Chem. 18, 1716 (1953).
3. Д. Н. Андреев, Б. Н. Долгов и Э. В. Кухарская, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, № 3, 528.
4. L. H. Sommer, N. S. Marans, G. M. Goldberg, J. Rockett, R. P. Pioch, J. Am. Chem. Soc. **73**, 882 (1951).
5. L. H. Sommer, J. R. Gold, G. M. Goldberg, N. S. Marans, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1509 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

И. Н. НАЗАРОВ и *А. В. СЕМЕНОВСКИЙ*

О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ ГАЛОИДМЕТИЛИРОВАНИЯ

Реакция галоидметилирования известна уже около 60 лет [1], но вопрос о механизме этого процесса нельзя считать решенным и в настоящее время. Агентом хлорметилирования долгое время считали дихлордиметиловый эфир на том основании, что, с одной стороны, он был выделен из реакционной смеси при взаимодействии параформальдегида с хлористым водородом; с другой стороны, дихлордиметиловый эфир в присутствии безводного хлористого цинка способен давать хлорметильные производные [2]. Проверялась возможность проведения хлорметилирования хлористым метиленом в присутствии хлористого цинка, исходя, очевидно, из предположения об его образовании при расщеплении дихлордиметилового эфира хлористым водородом. Однако оказалось, что хлористый метилен не способен давать хлорметильные производные [3]. Была предложена также маловероятная схема хлорметилирования через присоединение гипотетического хлорметилового спирта по двойной связи бензольного кольца с дальнейшим отщеплением молекулы воды [4]. На основании сравнения скоростей реакции было высказано предположение [5], что хлорметилирование принадлежит к реакциям типа ароматического электрофильного замещения. Авторы настоящей работы недавно показали [6], что распределение образующихся при хлорметилировании изомеров целиком подчиняется закономерностям, которые установлены для реакций электрофильного замещения (нитрования, галоидирования и т. п.). Последнее обстоятельство дает право с уверенностью говорить о хлорметилировании как о реакции электрофильного замещения.

Механизм реакции этого типа обусловливается наличием катиона, взаимодействие которого с ароматическим ядром приводит к замещению водорода. Классическим примером ароматического электрофильного замещения является реакция нитрования, в которой нитрующим агентом является нитроний-катион $\overset{+}{N}O_2$. Для реакции хлорметилирования можно предположить два ионных механизма, приводящих к хлорметильному производному и включающих в качестве агентов реакции положительные ионы. Первая схема [7] предусматривает образование непосредственно хлорметильного катиона $\overset{+}{C}H_2Cl$ в качестве хлорметилирующего агента реакции:

$$H_2C = O + HCl \rightarrow OH - CH_2 - Cl \rightleftarrows \overset{+}{C}H_2Cl + \overset{-}{O}H;$$

$$ArH + \overset{+}{C}H_2Cl \rightarrow ArCH_2Cl + H^+.$$

Эта схема нам представляется маловероятной, так как она должна вести к образованию хлористого метилена (CH_2Cl_2), который в действительности, как нами показано специальными опытами, в условиях реакции хлорметилирования совершенно не образуется. Поэтому наиболее вероятным следует считать второй ионный механизм реакции хлорметилирования с участием метилольного катиона $\overset{+}{C}H_2OH$ [8], который приво-

дит сначала к образованию метилольных производных, превращающихся затем в условиях реакции хлорметилирования (действие хлористого водорода) в хлорметильные производные:

$$H_2C=O + HCl \rightleftarrows \overset{+}{C}H_2OH + Cl^-.$$

$$ArH + \overset{+}{C}H_2OH \rightarrow ArCH_2OH + H^+.$$
$$ArCH_2OH + HCl \rightarrow ArCH_2Cl + H_2O.$$

Специально поставленные опыты по хлорметилированию бензиловых спиртов показали, что в условиях этой реакции гидроксильная группа полностью замещается на хлор. Существенным доводом в пользу метилольно-ионного механизма реакции галоидметилирования является установленный нами факт, что бромметилирование и хлорметилирование толуола, этилбензола и кумола приводят к совершенно одинаковому распределению орто- и пара-изомеров [9]. Следовательно, эти реакции должны иметь общий механизм и инициирующий агент, каковым должен быть метилольный катион. Если бы реакции галоидметилирования протекали с участием галоидметильных ионов, то по стерическим соображениям бромметилирование толуола, этилбензола и кумола должно было бы привести к относительно большему образованию пара-изомеров, чем в случае хлорметилирования [10].

Метилольно-ионный механизм реакций галоидметилирования подтверждается также существованием в кислой среде следующих равновесий, указывающих на наличие метилольного катиона [11]:

pH	Равновесие
ниже 2,6	$H_2C(OH)_2 \rightleftarrows H_2\overset{+}{C}-OH + \overline{O}H$
2,6—4,5	$H_2C(OH)_2 \rightleftarrows H_2\overset{+}{C}-\overline{O} + \overline{O}H + H^+$
выше 4,5	$H_2C(OH)_2 \rightleftarrows H_2C(OH)\overline{O} + H^+$

Хорошо известно также, что действием формальдегида на ароматические соединения под влиянием кислот удается осуществить прямой синтез ароматических метилольных производных, которые при наличии второй гидроксильной группы часто дают соответствующие циклические метиленовые эфиры. Так, например, хлорметилирование фенола [12] протекает через промежуточное образование триметилольного производного и приводит к бициклическому метиленовому эфиру, согласно следующей схеме:

Подобным образом проходит хлорметилирование и 2,4-дихлорфенола [13], при котором также образуется промежуточное метилольное производное, дающее далее бициклический метиленовый эфир:

Вопрос о механизме галоидметилирования при помощи галоидметиловых эфиров в присутствии безводного хлористого цинка требует постановки

специального исследования. Весьма вероятно, что в условиях реакции галоидметиловые эфиры претерпевают расщепление или гидролиз (чему способствует наличие хлористого цинка) с образованием тех же агентов реакции, что и в случае прямого галоидметилирования. В этой связи является интересным указание на то, что монохлордиметиловый эфир заметно легче реагирует с образованием хлорметильных производных в присутствии моногидрата, а не безводного хлористого цинка [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие параформа с хлористым водородом и хлорметилирование толуола. В смесь 30 *г* параформальдегида и 90 *мл* концентрированной соляной кислоты, помещенную в трехгорлую колбу, снабженную мешалкой и приспособлением для улавливания легко летучих веществ (охлаждаемые до —18° змеевик и приемник), при интенсивном перемешивании и температуре 55—56°, пропускался хлористый водород в течение 14 *ч*. За это время в приемнике сконденсировалось 3,7 *г* дихлордиметилового эфира с т. кип. 98—100°, который постепенно растворялся в воде с образованием формальдегида (гидролиз). Хлористого метилена при взаимодействии параформа с хлористым водородом совершенно не образуется.

После 14-часового перемешивания в реакционную смесь было добавлено 69 *г* толуола, и перемешивание продолжалось при 55—56° в течение еще 25 *ч*. Затем органический слой отделялся, промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился над хлористым кальцием. В результате разгонки получено 1,8 *г* головной фракции и 77,6 *г* (73,7%) смеси хлорметильных производных толуола с т. кип. 80—81 (12 *мм*). Остаток от перегонки 4,4 *г*. Указанный выход является самым высоким при проведении хлорметилирования толуола в этих условиях.

Хлорметилирование бензилового спирта. В смесь 100 *мл* четыреххлористого углерода, 15 *г* параформальдегида и 10 *г* безводного хлористого цинка при интенсивном перемешивании пропускался хлористый водород в течение 40 *мин*. Затем в реакционную массу было добавлено 27 *г* бензилового спирта и она перемешивалась при 50° в течение 8,5 *ч*. В середине опыта в реакцию было добавлено еще 10 *г* хлористого цинка. Продукт промывался водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушился над поташом. При перегонке получено 14,2 *г* хлористого бензила с т. кип. 79—81° (24 *мм*). Из частично закристаллизовавшегося остатка было выделено 6,1 параксилилендихлорида с т. пл. 97—99°, не давшего депрессии с известным образцом. При перегонке оставшегося маточного раствора было выделено 6 *г* жидкой смеси орто-, мета- и пара-изомеров ксилилендихлорида с т. кип. 100—115° (6 *мм*); n_D^{18} 1,5660. Остаток от перегонки 3,4 *г*.

Хлорметилирование бензилацетата. В смесь 200 *мл* четыреххлористого углерода, 20 *г* параформальдегида и 20 *г* безводного хлористого цинка при интенсивном перемешивании пропускался хлористый водород в течение часа. Затем добавлено 75 *г* бензилацетата и перемешивание продолжалось при температуре 50° в течение 3 *ч*, после чего реакционная масса промывалась водой, раствором бикарбоната натрия, снова водой и сушилась над поташом. При разгонке получено 48 *г* (76%) хлористого бензила с т. кип. 50—60° (10 *мм*), а из остатка выделено 1,63 *г* кристаллического параксилилендихлорида с т. пл. 97—99°. Жидкий остаток (13,9 *г*) после выделения кристаллов кипел в широких пределах (120—210° при 10 *мм*) и представлял собой сложную смесь различных соединений, не подвергавшихся исследованию.

Хлорметилирование ксилиловых спиртов. В смесь 20 *г* параформа, 90 *мл* концентрированной соляной кислоты и 51,3 *г* смеси ксилиловых спиртов, полученный омылением продукта хлорметилирования толуола, при интенсивном перемешивании и температуре ~55°, пропускался хло-

ристый водород в течение 24 *ч*. Затем органический слой промывался обычным образом, сушился сульфатом магния и перегонялся в вакууме. Получено 50 *г* (85%) исходных хлорметильных производных толуола с т. кип. 79—80° (12 *мм*); $n_D^{17,5}$ 1,5600.

ВЫВОДЫ

Обсужден механизм реакций галоидметилирования ароматических соединений и приведены экспериментальные доводы в пользу ионно-метилольного механизма этих реакций.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6. IV. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Grassi, C. Maselli, Gazz. 28, 11, 477 (1898).
2. H. Stephen, W. F. Short, G. Hadding, J. Chem. Soc. **117**, 510 (1920).
3. G. Lock, Ber. **74**, 1568 (1941).
4. J. F. Walker, Formaldehyde, N. Y., 1944, стр. 231.
5. H. H. Izmant, J. Dudek, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3763 (1949).
6. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 100.
7. O. Wichterle, J. Černý, Chem. Listy **49**, 1038 (1955).
8. Sukh Dev, J. Ind. Chem. Soc. **32**, 403 (1955).
9. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 212.
10. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН **1957**, 840.
11. M. Wadano, C. Trogus, K. Hess, Ber. **67**, 174 (1934).
12. Англ. пат. 347887 (1931); фр. пат. 695602 (1930); С. **1932**, I, 103, 2997.
13. E. Ziegler и др., Ber. **74**, 1871 (1941).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

И. Н. НАЗАРОВ, А. В. СЕМЕНОВСКИЙ
и А. В. КАМЕРНИЦКИЙ

ПРЕПАРАТИВНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НИТРИЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АЦЕТОНЦИАНГИДРИНА

Ранее было сообщено [1, 2] о разработке препаративных синтезов различных цианистых соединений с использованием ацетонциангидрина в качестве источника цианистого водорода. Таким путем с хорошим выходом удается получать продукты присоединения цианистого водорода по активированной двойной связи [1], а также циангидрины альдегидов и кетонов [2]. Казалось целесообразным исследовать также возможность применения ацетонциангидрина в реакциях замещения галоидов на циангруппу

$$(CH_3)_2C(CN)OH + RX \xrightarrow{KOH} RCN + (CH_3)_2CO + KX + H_2O$$

X = Cl или Br.

Обычные методы синтеза нитрилов из галоидпроизводных, как известно, связаны с использованием безводной синильной кислоты или цианидов щелочных металлов.

Оказалось, что успех проведения реакции галоидпроизводных с ацетонциангидрином в щелочной среде сильно зависит от характера используемого галоидного соединения и степени подвижности галоида (см. таблицу на стр. 977). Так, если бромистый этил и бромистый аллил дают низкие выходы нитрилов, то соединения типа хлористого бензила приводят к соответствующим нитрилам с выходом 70—80%, а аналогичные соединения типа бромистого бензила дают те же нитрилы с выходом 80—85% за 2 *ч* при комнатной температуре. Разница в легкости реагирования хлорметильных и бромметильных ароматических производных довольно существенная. Специально поставленные опыты по взаимодействию смесей таких производных с ацетонциангидрином показали, что в случаях содержания хлоридов до 50% и меньше за первые 2 *ч* при комнатной температуре реагирует главным образом бромид, и лишь впоследствии при нагревании вступает в реакцию оставшийся хлорид. Последнее обстоятельство позволяет по количеству выделяющегося сначала бромистого калия, а затем хлористого калия давать оценку состава смесей, содержащих не выше 50% хлорида. Большое содержание хлорида в смеси нарушает селективность взаимодействия, т. е. выделение хористого калия начинает сопутствовать выделению бромистого калия. Попытка проведения избирательного замещения одного из двух равноценных галоидов не увенчалась успехом. Так, при взаимодействии *p*-ксилилендихлорида с половинным количеством ацетонциангидрина была выделена смесь, состоящая, очевидно, из динитрила, исходного дихлорида и нитрилхлорида. В большинстве случаев в реакцию с ацетонциангидрином вводилась смесь орто- и пара-изомеров, получающаяся при галоидметилировании производных бензола. Это приводило к образованию смесей соответствующих нитрилов, имею-

щих часто широкий интервал температур кипения. В случае же применения чистых пара-галоидметильных производных получались чистые пара-замещенные бензилцианиды с указанными в литературе константами. На примере *p*-ксилилендихлорида проведено превращение соответствующего динитрила в кислоту, из которой был получен диметиловый эфир:

$$ClCH_2-C_6H_4-CH_2Cl \rightarrow NCCH_2-C_6H_4-CH_2CN \rightarrow$$
$$\rightarrow HOOCCH_2-C_6H_4-CH_2COOH \rightarrow CH_3OOCCH_2-C_6H_4-CH_2COOCH_3$$

Результаты проведенного исследования представлены в следующей таблице.

Таблица

Взаимодействие галоидопроизводных с ацетонциангидрином в присутствии щелочи

№ по пор.	Исходное галоидпроизводное	Полученный нитрил	Выход в %
1	C_2H_5Br	C_2H_5CN	11
2	$CH_2=CH-CH_2Br$	$CH_2=CH-CH_2CN$	30
3	$C_6H_5CH_2Cl$	$C_6H_5CH_2CN$	65
4	$CH_3C_6H_4CH_2Cl$	$CH_3C_6H_4CH_2CN$	69
5	$C_2H_5C_6H_4CH_2Cl$	$C_2H_5C_6H_4CH_2CN$	80
6	$(CH_3)_2CHC_6H_4CH_2Cl$	$(CH_3)_2CHC_6H_4CH_2CN$	90
7	*p*-$ClCH_2C_6H_4CH_2Cl$	*p*-$NCCH_2C_6H_4CH_2CN$	76
8	$C_2H_5OOCCH_2C_6H_4CH_2Cl$	$C_2H_5OOCCH_2C_6H_4CH_2CN$	57
9	$FC_6H_4CH_2Cl$	$FC_6H_4CH_2CN$	73
10	*p*-$ClC_6H_4CH_2Cl$	*p*-$ClC_6H_4CH_2CN$	77
11	$BrC_6H_4CH_2Cl$	$BrC_6H_4CH_2CN$	73
12	*p*-$JC_6H_4CH_2Cl$	*p*-$JC_6H_4CH_2CN$	70
13	$CH_3C_6H_4CH_2Br$	$CH_3C_6H_4CH_2CN$	84
14	$C_2H_5C_6H_4CH_2Br$	$C_2H_5C_6H_4CH_2CN$	86
15	$(CH_3)_2CHC_6H_4CH_2Br$	$(CH_3)_2CHC_6H_4CH_2CN$	84

Высокие выходы нитрилов, образующихся при взаимодействии ацетонциангидрина с галоидметильными производными ароматических соединений, позволяют рекомендовать эту реакцию в качестве препаративного метода, позволяющего избежать работы с сильно токсичными синильной кислотой или цианидами щелочных металлов. Возможно, что при применении более жестких условий эту реакцию удастся удовлетворительно осуществить и с алифатическими галоидпроизводными. Например известно [3], что для получения аллилцианида обычным путем рекомендуется длительное нагревание галоидного аллила с цианистым калием в запаянной трубке. Более же мягкие условия требуют применения цианида меди [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пропионитрил. Смесь 54,5 *г* бромистого этила, 42,5 *г* ацетонциангидрина, 28 *г* едкого кали и 10 *мл* метанола нагревалась во вращающемся автоклаве емкостью 250 *мл*/1 *ч* при 95—100°. Выпавший осадок отфильтрован, растворитель отогнан, остаток экстрагирован эфиром и эфирный раствор высушен хлористым кальцием. После отгонки эфира продукт перегнан. Получено 3 *г* (11%) пропионитрила с т. кип. 96—99°; n_D^{20} 1,3695.

Аллилцианид. Смесь 36 *г* бромистого аллила, 25,5 *г* ацетонциангидрина и 170 *мл* 10%-ного раствора едкого кали в метаноле кипятилась с обратным холодильником 3 *ч* и оставлялась на ночь. На другой день метанол

отогнан, продукт разбавлен водой, тщательно экстрагирован эфиром, высушен сульфатом натрия и разогнан. Получено 6,7 *г* (30%) аллилцианида с т. кип. 117—120°. По-видимому, продукт реакции содержит некоторое количество нитрила кротоновой кислоты, который не выделялся.

Бензилцианид. Смесь 12,6 *г* хлористого бензила, 9 *г* ацетонциангидрина и 40 *мл* 10%-ного раствора едкого натра в этиловом спирте оставлена на ночь и затем кипятилась 30 *мин*. Выпавший хлористый натрий отфильтрован, спирт отогнан, продукт экстрагирован эфиром и разогнан в вакууме. Получено 7,6 *г* (65%) бензилцианида с т. кип. 99—100° (9 *мм*). Аналогичным образом были получены следующие нитрилы.

Смесь *o*- и *p*-метилбензилцианидов. Из 14,0 *г* смеси *o*- и *p*-ксилилхлоридов, полученных хлорметилированием толуола [5], 9 *г* ацетонциангидрина и 40 *мл* 10%-ного раствора едкого натра в этиловом спирте получено 9,04 *г* (69%) смеси нитрилов с т. кип. 111—114° (10 *мм*). Головная фракция составила 5 *г*, остаток 0,5 *г*.

Смесь *o*- и *p*-этилбензилцианидов. Из 15,5 *г* смеси хлорметильных производных этилбензола [6], 10,2 *г* ацетонциангидрина и 12 *мл* 10-молярного водного раствора едкого кали в среде 70 *мл* спирта получено 11,6 *г* (80%) смеси нитрилов с т. кип. 106—119° (8 *мм*). Головная фракция составила 2,4 *г*, остаток 0,5 *г*.

Смесь *o*- и *p*-изопропилбензилцианидов. Из 16,9 *г* смеси хлорметильных производных кумола [6], 10,2 *г* ацетонциангидрина и 12 *мл* едкого кали (10-молярный раствор) в среде 90 *мл* спирта получено 12,8 *г* (80%) смеси нитрилов с т. кип. 125—140° (15 *мм*). Головная фракция составила 4,0 *г*; остаток 0,5 *г*.

Динитрил *p*-фенилендиуксусной кислоты. Из 5,2 *г* *p*-ксилилендихлорида (т. пл. 99—100,5°), 5,5 *г* ацетонциангидрина и 6 *г* 40%-ного водного раствора едкого натра в среде 50 *мл* спирта с диоксаном (30 *мл*) выделено 3,6 *г* (76%) кристаллического динитрила с т. пл. 95,5—97° (из спирта), не дающего депрессии с известным образцом. Смесь 3,0 *г* полученного динитрила и 100 *мл* концентрированной соляной кислоты кипятилась в течение 5 *ч*. Выделено 3,52 *г* (94,3 %) соответствующей дикислоты, из которой действием эфирного раствора диазометана получен диметиловый эфир с т. пл. 55—56°. По литературным данным температура плавления диметилового эфира *p*-фенилендиуксусной кислоты 56°.

Смесь *o*-, *m*- и *p*-$NCCH_2C_6H_4CH_2COOC_2H_5$. Из 4,24 *г* смеси хлорметильных производных этилового эфира фенилуксусной кислоты [6] 2,0 *г* ацетонциангидрина и 2 *г* 40%-ного водного раствора едкого натра в среде 20 *мл* спирта получено 2,3 *г* (57%) смеси нитрилов с т. кип. 98—100° при (10 *мм*); n_D^9 1,4975.

Смесь *o*- и *p*-фторбензилцианидов. Из 14,5 *г* смеси хлорметильных производных фторбензола [6], 10,2 *г* ацетонциангидрина и 12 *мл* едкого кали (10-молярный раствор) в 70 *мл* спирта получено 9,8 *г* (73%) смеси нитрилов с т. кип. 102—108° при (11 *мм*). Головная фракция составила 1,5 *г*; остаток 0,8 *г*.

***p*-Хлорбензилцианид.** Из 16,1 *г* *p*-хлорбензилхлорида с т. пл. 27—28° [6], 10,2 *г* ацетонциангидрина и 12 *мл* едкого кали (10-молярный раствор) в среде 70 *мл* спирта получено 11,7 *г* (77%) *p*-хлорбензилцианида с т. кип. 130—134° (11 *мм*) и т. пл. 28,0—29,5°. Головная фракция составила 2,3 *г*; остаток 0,9 *г*.

Смесь *o*- и *p*-бромбензилцианидов. Из 20,5 *г* смеси хлорметильных производных бромбензола [6], 10,2 *г* ацетонциангидрина и 12 *мл* едкого кали (10-молярный раствор) в среде 70 *мл* спирта получено 14,4 *г* (73%) смеси нитрилов с т. кип. 127—144° (10 *мм*), из которой при охлаждении выделяются кристаллы с т. пл. 46—47°, что соответствует температуре плавления *p*-бромбензилцианида (46—47°). Головная фракция составила 1,9; *г* остаток — 1,9 *г*.

***p*-Йодбензилцианид.** Из 5,2 *г* *p*-йодбензилхлорида с т. пл. 51,5—

53,5° [6], 2,1 *г* ацетонциангидрина и 2,5 *мл* едкого кали (10-молярный раствор) в среде 40 *мл* спирта получено 3,5 *г* (70%) *p*-йодбензилцианида с т. кип. 143—148° (6 *мм*) и т. пл. 47,0—48,5°. Головная фракция составила 0,5 *г*; остаток 0,6 *г*.

Смесь *o*- и *p*-метилбензилцианидов из бромметильных производных. 18,5 *г* смеси бромметильных производных толуола [7], 10,2 *г* ацетонциангидрина и 12 *мл* едкого кали (10-молярный раствор) растворялись в 70 *мл* спирта. После стояния смеси в течение ночи отфильтрован выпавший бромистый калий, спиртовый раствор высушен безводным сульфатом магния, спирт отогнан, а остаток, смешанный с небольшим количеством эфира, еще раз высушен сульфатом магния. После отгонки эфира и головной фракции (2,2 *г*) продукт перегнан в вакууме. Получено 11,0 *г* (84%) смеси нитрилов с т. кип. 105—113° (8 *мм*); остаток 0,6 *г*. Аналогичным образом из бромметильных производных были получены следующие нитрилы.

Смесь *o*- и *p*-этилбензилцианидов. Из 19,9 *г* смеси бромметильных производных этилбензола [7], 10,2 *г* ацетонциангидрина и 12 *мл* едкого кали (10-молярный раствор) в среде 80 *мл* спирта получено 12,5 *г* (86%) смеси нитрилов с т. кип. 120—128° (11 *мм*). Головная фракция составила 3,2 *г*; остаток 0,4 *г*.

Смесь *o*- и *p*-изопропилбензилцианидов. Из 11,5 *г* смеси бромметильных производных кумола [7], 6 *г* ацетонциангидрина и 7 *мл* едкого кали (10-молярный раствор) в среде 60 *мл* спирта получено 7,2 *г* (84%) смеси нитрилов с т. кип. 126—133° (11 *мм*). Головная фракция составила 1,0 *г*; остаток — 0,5 *г*.

ВЫВОДЫ

При взаимодействии ацетонциангидрина с галоидпроизводными типа хлористого или бромистого бензила, в присутствии щелочи, образуются с высоким выходом (65—85%) соответствующие бензилцианиды.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
5. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и С. И. Завьялов, ЖОХ 24, 466 (1954).
2. И. Н. Назаров, А. А. Ахрем и А. В. Камерницкий, ЖОХ 25, 1345 (1955).
3. C. Pomeranz, Ann. 351, 357 (1907); A. Rinne, B. Tollens, Ann. 159, 106 (1871).
4. Синтез органических препаратов, сб., 1, 1949, стр. 500.
5. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1487.
6. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 100.
7. И. Н. Назаров и А. В. Семеновский, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 212.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

С. Н. УШАКОВ и Л. Б. ТРУХМАНОВА

О СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА И СЛОЖНЫХ ВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

СООБЩЕНИЕ 1

Совместная полимеризация хлоропрена со многими другими непасыщенными мономерами изучена достаточно хорошо. Во всех изученных системах при радикальной сополимеризации хлоропрен оказывается значительно активнее второго мономера [1, 2].

В нашей работе проводилось изучение совместной полимеризации хлоропрена с рядом сложных виниловых эфиров (винилформиатом, винилацетатом, винилпропионатом, винилбутиратом). В литературе не имеется данных о возможности образования сополимеров хлоропрена с перечисленными мономерами. Предпринятое исследование имело целью разработать методику сополимеризации, определить относительные активности при совместной полимеризации сложных виниловых эфиров с хлоропреном и проследить характер изменения их в гомологическом ряду.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исходные продукты и методика сополимеризации. Для сополимеризации применялись хорошо очищенные свежеперегнанные мономеры. Применяемый хлоропрен имел следующие характеристики:

		Литературные данные [3]	Найдено
Т. кип.	°C	59,4	59,4
Уд. вес	d_{20}^{20}	0,9583	0,9570—0,9583
Показатель преломления	n_D^{20}	1,4583	1,4580

Применяемые для сополимеризации эфиры имели следующие константы (табл. 1).

Таблица 1

№ по пор.	Сложные виниловые эфиры	Т. кип. в °C		Уд. вес d_{20}^{20}		Показатель преломления n_D^{20}	
		по литер. данным	найдено	по литер. данным	найдено	по литер. данным	найдено
1	Винилформиат [4]	46—46,5	45,9—46,1	0,9592	0,9600	—	1,3845
2	Винилацетат [5]	72,5	72,4—72,7	0,9342	0,9593	1,3956	1,3959
3	Винилпропионат [5]	95	93,7—94,2	—	0,9172	— 1,4120	1,4028
4	Винилбутират [6]	115	115	0,9315	0,9315	1,411	1,4120
	» [5]	116,5		0,8994			

Сополимеризация хлоропрена с винилформиатом, винилацетатом, винилпропионатом и винилбутиратом проводилась в массе при температуре 65°. В качестве инициатора применялась перекись бензоила в количестве 0,2% от суммы загруженных компонентов. Реакция осуществлялась в запаянных стеклянных ампулах, в водяном или воздушном термостате. Полимеризация продолжалась от 7 до 30 *ч* до получения, в зависимости от глубины превращения, вязкой жидкости или вязкой трудно тягучей массы.

При совместной полимеризации хлоропрена с винилформиатом при избытке последнего в исходной смеси, начиная с исходного соотношения хлоропрен : винилформиат =1 : 2 и больше, а также в некоторых случаях и при сополимеризации хлоропрена с винилацетатом (при большом избытке эфира и большой глубине полимеризации), получались сополимеры, не растворимые в смеси мономеров, и в ампулах происходило расслоение с выпадением нерастворимого сополимера в осадок. После вскрытия ампул сополимеры для удаления не вошедших в реакцию мономеров и получения сополимеров в чистом виде подвергались 2—3-кратному переосаждению. Для предотвращения «сшивки» сополимеров в раствор сополимера вносился антиоксидант — неозон Д. Для сополимеров хлоропрена с винилформиатом в качестве растворителя в большинстве случаев применялся бензол и лишь для сополимеров, содержащих значительное количество винилформиата, хлороформ или ацетон. Осадителем для всех сополимеров с винилформиатом был метиловый спирт.

Сополимеры хлоропрена с винилацетатом в большинстве случаев осаждались из бензольного раствора в метанол. Сополимеры, содержащие большое количество винилацетата, осаждались из бензольного раствора в большой избыток этилового эфира из из метанольного или ацетонового растворов — в большой избыток воды. Сополимеры хлоропрена с винилпропионатом и винилбутиратом осаждались из бензольного раствора в метанол, и лишь один сополимер хлоропрена с винилбутиратом с большим содержанием винилбутирата осаждался из бензольного раствора в смесь метанола с водой (2 : 3). Применяемый для осаждения раствор сополимера имел концентрацию $\sim$ 5%.Осадитель брался в 6—8-кратном количестве по отношению к объему раствора.

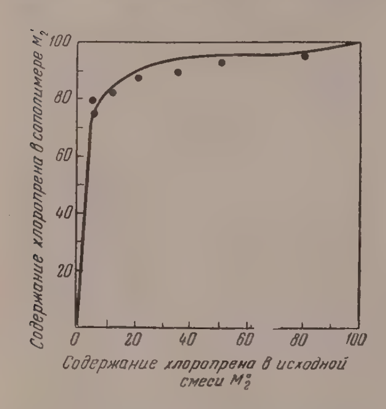
В каждом случае, после отделения осадка сополимера, фильтрат проверялся на полноту осаждения путем выпаривания. Проверка на полноту осаждения особенно важна для сополимеров хлоропрена с винилацетатом, винилпропионатом и винилбутиратом, так как эти сополимеры при увеличении в них содержания эфира постепенно приобретают растворимость в метаноле. Переосажденные сополимеры высушивались до постоянного веса в вакуум-сушилке при $p_{ост}$=2—10 *мм*, сначала при комнатной температуре, а затем при небольшом подогревании (30—40°). Сушка сополимеров происходила очень медленно и иногда затягивалась до 1—2 месяцев.

Глубина превращения при совместной полимеризации определялась весовым путем, по выходу очищенных и высушенных до постоянного веса сополимеров. Состав сополимеров определялся по содержанию хлора в очищенных и высушенных до постоянного веса продуктах. Определение содержания хлора в сополимерах проводилось по методу Кариуса или по микрометоду, основанному на нагревании вещества с известью и металлическим калием [7].

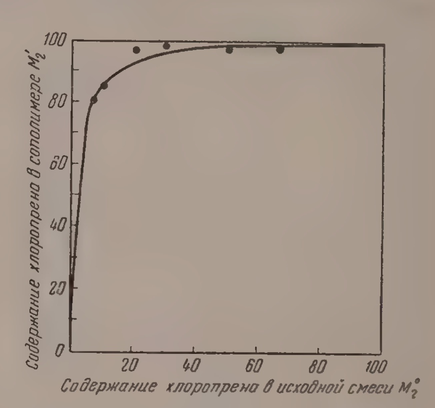
2 Определение констант сополимеризации. Для расчета констант сополимеризации всех исследованных систем необходимо было выбрать общий метод, дающий наиболее точные значения. Определение констант сополимеризации проводилось нами различными методами, в частности: а) на основе решения интегрального уравнения состава сополимера графическим способом [8]; б) по упрощенному дифференциальному уравнению состава с одним неизвестным; исходя из предположения, что скорость

присоединения мономера винилформиата к своему радикалу настолько мала по сравнению со скоростью присоединения к нему мономера хлоропрена, что $r_1 \approx 0$; в) путем попарного решения дифференциального уравнения состава для нескольких пар исходных соотношений.

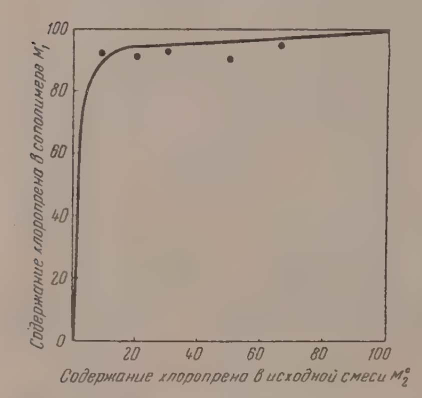
Ввиду недостаточной удовлетворительности данных расчета констант приведенными выше методами, мы пробовали далее определять константы сополимеризации изученных систем методом подобранной кривой [9]. На графике состав сополимера — состав исходной смеси строилась кривая сополимеризации по экспериментальным точкам (для различных соста-



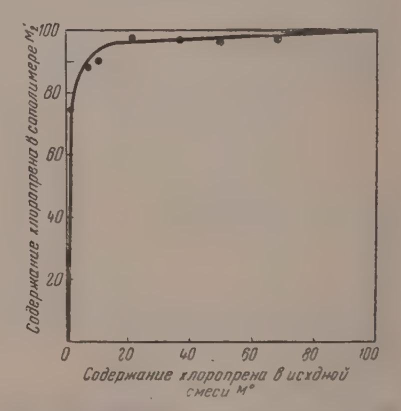
Фиг. 1. Кривая сополимеризации системы хлоропрен — винилформиат: • — экспериментальные точки; —— — рассчитанная кривая для $r_1 = 0{,}01$; $r_2 = 30$



Фиг. 2. Кривая сополимеризации системы хлоропрен — винилацетат. • — экспериментальные точки; —— — рассчитанная кривая для $r_1 = 0{,}01$; $r_2 = 50$



Фиг. 3. Кривая сополимеризации системы хлоропрен — винилпропионат: • — экспериментальные точки; —— — рассчитанная кривая для $r_1 = 0{,}05$; $r_2 = 70$



Фиг. 4. Кривая сополимеризации системы хлоропрен — винилбутират: • — экспериментальные точки; —— — рассчитанная кривая для $r_1 = 0{,}02$; $r_2 = 90$

вов исходной смеси). На этот же график наносились расчетные кривые (рассчитанные по дифференциальному уравнению состава) для различных значений r_1 и r_2. За константы сополимеризации системы принимались те значения r_1 и r_2, на основании которых рассчитанная кривая сополимеризации ближе всего подходит к экспериментальным точкам. Подбор расчетных кривых для систем хлоропрен — винилформиат, хлоропрен — винилацетат, хлоропрен — винилпропионат, хлоропрен — винилбутират показан в табл. 2—5 и на фиг. 1—4.

Таблица 2

Определение констант сополимеризации системы хлоропрен (M_2) — винилформиат (M_1) методом «подобранной» кривой

r_1	r_2	Содержание хлоропрена в сополимере (M_2^1) при его содержании в исходной смеси M_2^0 (в мол. %)					
		80	50	30	20	10	5
0	20	98,78	95,45	90,54	85,71	77,55	67,24
0,005	25	99,0	96,28	92,06	87,75	78,33	
0,005	30	99,17	96,87	93,15	89,28	80,57	70,02
0,01	30	99,17	96,84	92,91	89,04	79,9	68,6
Экспер. данные		95,55	92,68	89,5 для $M_0 = 35$	89,0	83 87 80	80,5

Таблица 3

Определение констант сополимеризации системы хлоропрен (M_2) — винилацетат (M_1) методом «подобранной кривой»

r_1	r_2	Содержание хлоропрена в сополимере (M_2^1) при его содержании в исходной смеси M_2^0 (в мол. %)					
		80	50	30	20	10	5
0	40	99,38	97,62	94,78	91,67	85,40	
0,01	60	99,58	98,37	96,31	93,9	87,55	
0,01	50	99,46	98,02	95,63	92,84	85,73	75,32
Экспер. данные		$M_2^0 = 66$ $M_2^1 = 98,5$	97,3	98,1	96,3	85,0	

Таблица 4

Определение констант сополимеризации системы хлоропрен (M_2) — винилпропионат (M_1) методом «подобранной кривой»

r_1	r_2	Содержание хлоропрена в сополимере (M_2^1) при его содержании в исходной смеси M_2^0 (в мол. %)				
		80	50	30	20	10
0,05	60	99,58	98,3	95,99	93,02	84,1
0,03	70	92,64	98,56	96,66	94,29	87,36
0,05	70	99,64	98,51	96,52	94,00	85,82
Экспер. данные		$M_2^0 = 67$ $M_2^1 = 96,72$	90,39	93,58	91,34	91,89

Константы сополимеризации, найденные для всех четырех изученных систем по методу «подобранной кривой», приведены в табл. 6.

Из табл. 2—6 видно, что во всех исследованных системах константа сополимеризации эфира определена с очень приблизительной точностью, допустимой, однако, для константы сополимеризации, имеющей столь

Таблица 5

Определение констант сополимеризации системы хлоропрен (M_2) — винилбутират (M_1) методом «подобранной кривой»

r_1	r_2	Содержание хлоропрена в сополимере (M_2^1) при его содержании в исходной смеси M_2^0 (в мол. %)				
		80	50	30	20	10
0,05	90	99,72	98,86	97,26	94,14	88,35
0,01	90	99,72	98,87	97,47	95,78	90,96
0,005	80	99,69	98,77	97,22	95,37	91,32
0,02	90	99,72	98,89	97,34	95,62	90,30
Эксперим. данные		$M_2^0 = 70$ $M_2^1 = 98,5$	98,36	97,93	96,65	$M_2^0 = 6,9$ 90,41 $M_2^1 = 88,96$

малое абсолютное значение. В литературе описаны десятки систем, где одна из констант, очень малая по абсолютной величине, вычислена с погрешностью до 100%. Поэтому правильнее считать, что истинные значения констант сополимеризации лежат лишь в указанных пределах.

Найденные величины констант сополимеризации для всех систем показывают, что полимерный радикал, оканчивающийся звеном эфира, значительно быстрее реагирует с мономером хлоропрена, чем со своим мономером, тогда как полимерный радикал, оканчивающийся звеном хлоропрена, энергичнее реагирует со своим мономером, чем с мономерами эфиров. Таким образом, тенденция к чередованию звеньев проявляется только со стороны одного компонента — эфира, и сополимер всегда оказывается обогащенным хлоропреном по сравнению с его содержанием в исходной мономерной смеси.

Таблица 6

Константы сополимеризации систем хлоропрен (M_2) — винилформиат (M_1), хлоропрен (M_2) — винилацетат (M_1), хлоропрен (M_2)—винилпропионат (M_1) и хлоропрен (M_2) — винилбутират (M_1)

Система M_1 — M_2	r_1	r_2
Винилформиат — хлоропрен	0,01±0,01	30±5
Винилацетат — хлоропрен	0,01±0,01	50±10
Винилпропионат—хлоропрен	0,05±0,05	70±10
Винилбутират — хлоропрен	0,02±0,02	90±2

При сравнении констант сополимеризации в гомологическом ряду сложных виниловых эфиров видно, что с увеличением молекулярного веса кислотного остатка эфира происходит увеличение r_2. (Изменение r_1 выражено недостаточно четко вследствие большой погрешности при определении величины r_1). Указанное обстоятельство противоречит некоторым данным, имеющимся в литературе.

Аргон и Алфрей [10] при изучении сополимеризации метилметакрилата, этилметакрилата и бутилметакрилата с винилиденхлоридом нашли, что длина эфирной группы оказывает очень небольшое влияние на константы сополимеризации. Однако другие работы указывают на противное. Так, Чэнин, Хэм и Миллс [11], сравнивая сополимеризацию винилформиата, винилацетата, винилбензоата и винил-2-этилгексоата с акрилонитрилом, нашли, что константы сополимеризации сложных виниловых эфиров к радикалу акрилонитрила уменьшаются по мере увеличения цепи эфира, а константа сополимеризации акрилонитрила при

этом увеличивается. Ушаков и Николаев [12], изучая совместную полимеризацию винилкарбазола с исследованными нами сложными виниловыми эфирами, обнаружили, что с усложнением цепи эфира происходит уменьшение r_1 и r_2.

Указанное отличие в поведении перечисленных систем, по-видимому, объясняется различной природой компонентов — винилкарбазола, являющегося виниловым соединением, и хлоропрена, имеющего сопряженную систему двойных связей. Различие в поведении свободных радикалов с одной и двумя двойными связями изучено весьма слабо. Поэтому объяснить различие в поведении этих веществ при сополимеризации с рядом сложных виниловых эфиров различием распределения электронной плотности в радикалах и молекуле пока не представляется возможным, хотя, по-видимому, дело сводится именно к этому.

На основании констант сополимеризации, определенных методом «подбирания кривой», были высчитаны активности исследованных сложных виниловых эфиров к общему радикалу хлоропрена.

Таблица 7

Относительные активности мономеров $\left(\frac{1}{r}\right)$ с различными радикалами

Наименование мономера	Радикалы				
	хлоропрена	винилформиата	винилацетата	винилпропионата	винилбутирата
Хлоропрен	1,0	100	100	20	30
Винилформиат	0,0333	1,0			
Винилацетат	0,02		1,0		
Винилпропионат	[illegible]			1,0	
Винилбутират	0,0111				1,0

Из табл. 7 видно, что относительная активность сложных виниловых эфиров к радикалу хлоропрена уменьшается в гомологическом ряду с увеличением молекулярного веса кислотного остатка эфира.

3. Расчет интегральных и дифференциальных составов сополимеров хлоропрена и винилформиата. Для расчета состава сополимера, полученного на определенной глубине превращения, использовалось приближенное интегральное уравнение состава (1) Медведева и Абкина [13]

$$\frac{M_1}{M_1^0} = \left[\frac{M_2}{M_2^0}\right]^K, \qquad (1)$$

$$K = \frac{r_1\frac{M_1^0}{M_2^0} + 1}{r_2 + \frac{M_1^0}{M_2^0}}; \qquad (2)$$

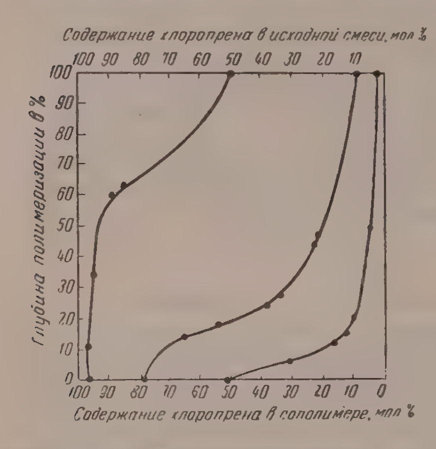
в исправленном виде (14), где

$$K_{ист} = \frac{K_1 + K_2}{2}. \qquad (3)$$

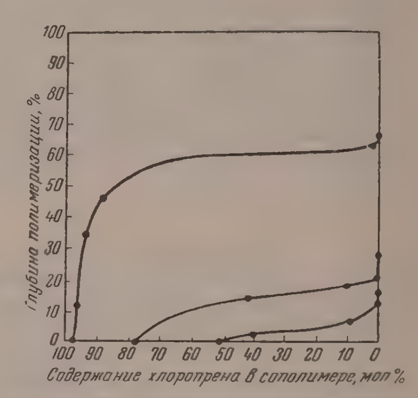
На основании рассчитанных величин дифференциального и интегрального состава сополимера были построены диаграммы состояния системы, содержащие кривые интегрального и дифференциального состава для

трех составов исходной смеси (фиг. 5 и 6). Такие диаграммы позволяют охарактеризовать все возможные случаи поведения компонентов данной пары при любом возможном соотношении их в реакционной смеси.

4. **Характеристика некоторых свойств полученных сополимеров.** а) Растворимость сополимеров хлоропрена с винилформиатом. Растворимость этих сополимеров сильно меняется в зависимости от состава. Сополимеры хлоропрена с винилформиатом



Фиг. 5. Диаграмма интегрального состава сополимеров, рассчитанного при различном составе исходной смеси и различной глубине превращения



Фиг. 6. Диаграмма дифференциального состава сополимеров, рассчитанного при различном составе исходной смеси и различной глубине превращения

всех составов растворимы в хлороформе. Сополимеры, содержащие 80—96 мол. % хлоропрена, как и чистый полихлоропрен, растворимы в бензоле, дихлорэтане, хлороформе, четыреххлористом углероде, диоксане, пиридине и не растворимы в этиловом и метиловом спиртах. В отличие от полимера хлоропрена они приобретают частичную растворимость в ацетоне. Сополимеры, содержащие 5—10 мол. % хлоропрена, растворимы в горячем ацетоне, диоксане и хлороформе и не растворимы в бензоле, дихлорэтане, метаноле и этаноле. При хранении растворимость сополимеров, даже с добавлением антиоксиданта, снижается вследствие старения. Введение эфирных звеньев в цепь несколько улучшает растворимость полихлоропрена.

При сополимеризации хлоропрена с винилформиатом можно добиться большей глубины полимеризации с сохранением растворимости продукта, чем при полимеризации чистого хлоропрена. Так, при полимеризации хлоропрена уже при 25—30% конверсии образуется нерастворимый полихлоропрен (μ-форма). А при сополимеризации с винилформиатом можно добиться конверсии ∼40% и иметь растворимый продукт с содержанием в нем винилформиата 8—9 мол. %.

б) Растворимость сополимеров хлоропрена с другими эфирами. Сополимеры хлоропрена с винилацетатом, содержащие 80—98 мол. % хлоропрена, растворимы в бензоле, толуоле, пиридине и не растворимы в метиловом и этиловом спиртах, этиловом эфире, частично растворимы в ацетоне. Сополимеры, содержащие 3—12 мол. % хлоропрена, растворимы в ацетоне, метиловом и этиловом спиртах, бензоле и не растворимы в этиловом эфире. Сополимеры хлоропрена с винилпропионатом, содержащие 89—96 мол. % хлоропрена, растворимы в бензоле, пиридине, диоксане и не растворимы в метиловом и этиловом спиртах и ацетоне. Сополимеры хлоропрена с винилбутиратом, содержа-

щие 88—98 мол. % хлоропрена, растворимы в бензоле, пиридине, диоксане и не растворимы в ацетоне, метиловом и этиловом спиртах. Сополимеры, содержащие 50—60 мол. % хлоропрена, уже растворимы в спиртах, эфире и ацетоне. Таким образом, все сополимеры растворимы в органических растворителях, причем, по мере увеличения в составе сополимера содержания сложного винилового эфира, растворимость в неполярных растворителях уменьшается и увеличивается растворимость в полярных растворителях.

Характеристическая вязкость сополимеров. Для определения молекулярного веса высокополимеров по значению характеристической вязкости, как известно, предложено уравнение вида [15]:

$$[\eta] = KM^{\alpha}. \tag{4}$$

Хотя для наших сополимеров неизвестны K и α, все же знание величин характеристической вязкости в известной степени позволяет сравнить и охарактеризовать имеющиеся образцы сополимеров. Характеристическая вязкость сополимеров определялась методом графической экстраполяции на основании экспериментально найденных величин $\eta_{уд}/C$ при различных концентрациях в растворе хлороформа (лишь в одном случае в растворе бензола). Удельная вязкость определялась в закрытом вискозиметре Оствальда при 20°. Концентрация раствора выражалась в *г*/100 *мл*. Характеристическая вязкость сополимеров (так же как и полихлоропрена, полученного в аналогичных условиях) невелика и практически мало изменяется с изменением их состава в изученных пределах, варьируя в пределах 0,2—0,35.

Температура стеклования полученных сополимеров. Температура стеклования является очень важной характеристикой полимера, определяющей его морозостойкость и эластичность в условиях эксплуатации. Температура стеклования зависит как от подвижности участков цепей, так и от величины потенциального барьера самой молекулы, который, в свою очередь, определяется как внутри,

Таблица 8

Температура стеклования сополимеров

Состав сополимера	Содержание в сополимере хлоропрена в мол. %	Температура стеклования T_c в °С
Полихлоропрен	100	—43,5
Сополимер хлоропрена с винилформиатом	96	—45,2
То же	86	—40,7
» »	70	—40,2
Сополимер хлоропрена с винилбутиратом	95	—44,5
Сополимер хлоропрена с винилпропионатом	95	—40,2
Сополимер хлоропрена с винилацетатом	95	—44,2

так и межмолекулярным взаимодействием. Температура стеклования большинства образцов была определена механическим методом на приборе Марея [16]. Для нескольких образцов температура стеклования определялась также дилатометрическим методом — в ртутном дилатометре [17].

Полученные результаты показывают, что введение в цепь полимера хлоропрена сложного винилового эфира в количестве 5—30 мол. % практически не повышает температуры стеклования.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны условия получения не описанных в литературе сополимеров хлоропрена с винилформиатом, винилацетатом, винилпропионатом и винилбутиратом.

2. Определены константы сополимеризации r_1 и r_2 винилформиата, винилацетата, винилпропионата и винилбутирата с хлоропреном при 65° методом «подбора кривой».

3. Высчитаны относительные активности указанных сложных виниловых эфиров к общему радикалу хлоропрена.

4. Рассчитаны интегральные и дифференциальные составы сополимеров хлоропрена и винилформиата.

5. Охарактеризованы некоторые свойства полученных сополимеров.

Институт высокомолекулярных соединений Академии наук СССР

Поступило 24. V. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. K. W. Doak, D. L. Dieneen, J. Am. Chem. Soc., 73, 1084 (1951); F. T. Wall, J. Pol. Sci. 2, 542 (1947); T. Alfrey, A. J. Goldfinger, W. P. Hohenstein, J. Am. Chem. Soc. 68, 2464 (1946); F. C. Foster, J. Pol. Sci. 5, 369 (1950).
2. Г. А. Штрайхман, Кандидатская диссертация, ЛТИ, 1950.
3. W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collins, J. F. Kirby, J. Am. Chem. Soc. 53, 4203 (1931).
4. С. Н. Ушаков, И. А. Арбузова и Е. Н. Ростовский, ЖПХ 20, 1013 (1947).
5. C. E. Schildknecht, Vinyl and Related Polymers, N. Y., London, 1952.
6. Е. Н. Ростовский, ЖПХ 27, 1101 (1954).
7. М. О. Коршун и Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного микроанализа, Госхимиздат, М.—Л., 1949, стр. 77.
8. F. R. Mayo, F. M. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 66, 1594 (1944).
9. Т. Алфрей, Дж. Борер и Г. Марк, Сополимеризация, ИЛ, М., 1953, стр. 17.
10. P. Argon, T. Alfrey, J. Bohrer, H. Haas, H. Wechsler, J. Pol. Sci 3, 157 (1948).
11. E. C. Chapin, G. E. Ham, C. L. Mills, J. Pol. Sci. 4, 597 (1949).
12. С. Н. Ушаков и А. Ф. Николаев, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 83.
13. С. С. Медведев, А. Д. Абкин, Л. М. Гиндин, ЖФХ 11, 1269 (1947).
14. С. Н. Ушаков, С. П. Миценгендлер и Б. М. Поляцкина, ЖПХ 23, 521 (1950).
15. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, М., 1951.
16. А. И. Марей, Исследования в области синтетического каучука, вып. III, Труды ВНИИСК им. Лебедева, 1951, стр. 173.
17. С. Н. Ушаков и Т. А. Кононова, Изв. АН СССР, ОХН, 1955, 335.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Б. М. МИХАЙЛОВ и В. А. ВАВЕР

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 18. НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДИАРИЛБОРНЫХ КИСЛОТ

При взаимодействии арилмагнийгалогенидов и эфиров ортоборной кислоты при низкой температуре (—70 ÷ —75°) образуются эфиры диарилборных кислот [1, 2], которые можно выделять как таковые или превращать их в соответствующие аминоэтиловые эфиры [3, 4]. Нами найдено, что магнийорганические соединения вступают в реакцию также с эфирами метаборной кислоты, но в данном случае, в отличие от ранее описанного синтеза, образуются не эфиры диарилборных кислот, а диарилборные кислоты.

$$(ROBO)_3 \xrightarrow[2)\ H_2O + HCl]{1)\ 6ArMgBr} 3Ar_2BOH + 3ROH + 6MgClBr$$

(циклический эфир метаборной кислоты: шестичленный цикл B—O—B—O—B—O с группами OR у каждого атома бора)

$Ar = C_6H_5$; α-$C_{10}H_7$; o-$CH_3C_6H_4$, p-$CH_3C_6H_4$

$R = i$-C_4H_9; цикло-C_6H_{11}

Данный метод является удобным и простым способом получения диарилборных кислот (или их эфиров), не требующим применения низких температур и длительных выдержек. Он является более универсальным, чем метод синтеза на основе триалкилборатов; при помощи последнего не удается получать с удовлетворительным выходом, например, эфиры ди-*o*-толил- и ди-*p*-толилборной кислот (выходы не превышают 7—15%), тогда как описываемый метод позволяет получать названные эфиры с выходами 40—42%. При действии фенилмагнийбромида на изобутилметаборат была получена дифенилборная кислота, которая выделялась в виде ее ангидрида. С хорошим выходом получена также ди-α-нафтилборная кислота.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ангидрид дифенилборной кислоты. К раствору 0,2 *мол* фенилмагнийбромида, без охлаждения, при интенсивном перемешивании был добавлен бензольный раствор изобутилметабората*, содержащий 9,0 *г* (0,03 *мол*) метабората. По окончании самопроизвольного разогревания реакционный раствор кипятился час и был затем гидролизован 200 *мл* 3,5%-ной соляной кислоты. Эфирный слой был быстро отделен, раствор проэкстрагирован эфиром. Для удаления растворителей и изобутилового спирта в условиях, исключающих этерификацию, был использован прибор, состоящий из двухгорлой грушевидной колбы, снабженной капилляром, соединенной с нисходящим холодильником, посредством насадки Кляйзена. Прибор был эвакуирован, колба погружена в водяную баню с температурой 35—40°, после чего через капельную воронку начато прибавление эфирного раствора продуктов гидролиза реакционной смеси. Раствор прибавлялся приблизительно с такой же скоростью, с какой происходило удаление растворителей и спирта. Последние полностью улавливались в приемнике, охлаждаемом до —75° смесью ацетона с углекислотой. Через 20—30 *мин* удаление летучих веществ и следов воды закончено. Содержимое колбы было выдержано еще 15—20 *мин* при 90° (8 *мм*), охлаждено и разбавлено смесью 20 *мл* н. гексана и 10 *мл* абсолютного эфира. Выпавший при разбавлении небольшой осадок был отфильтрован, промыт н. гексаном и высушен в вакууме. Получено 0,77 *г* (8,3%) ангидрида фенилборной кислоты с т. пл. 190—193°. Гексан и эфир удалены, остаток разбавлен 25 *мл* изопентана. Бесцветный кристаллический ангидрид дифенилборной кислоты отфильтрован, промыт изопентаном и высушен в вакууме. Выход 8,10 *г* (51,6% от теорет.); т. пл. 123—125°. После однократной перекристаллизации из смеси бензола с изопентаном (1 : 10) ангидрид плавится при 130—131°.

---

* Синтезирован аналогично н. бутилметаборату [5], использован в виде бензольного раствора, полученного непосредственно после этерификации.

Смесь эфира и изобутилового спирта подсушена безводным медным купоросом. Эфир отогнан через небольшую колонку. Из остатка выделено 6,1 *мл* изобутилового спирта с т. кип. 104—107° (760 *мм*). В водном растворе, полученном после обработки реакционной смеси соляной кислотой и отделения эфирного слоя, титрованием с маннитом найдено 1,39 *г* (25,8%) борной кислоты.

Аминоэтиловый эфир дифенилборной кислоты. К эфирному раствору 0,1 *мол* фенилмагнийбромида прибавлен раствор 6,0 *г* (0,0163 *мол*) циклогексилметабората с т. пл. 162—164° [5] в 30 *мл* бензола. После двухчасового кипячения раствор гидролизован 100 *мл* 3,5%-ной соляной кислоты. В водном растворе найдено от 29,4% борной кислоты. Остаток после удаления растворителей от эфирно-бензольного раствора продуктов реакции разбавлен 30 *мл* 60%-ного этилового спирта и смешан с 5,0 *мл* этаноламина. Получено 6,22 *г* (62%) аминоэтилового эфира дифенилборной кислоты с т. пл. 186—188°. После перекристаллизации из спирта аминоэтиловый эфир плавится при 190—191° [4].

Ди-α-нафтилборная кислота. В реакцию было взято 0,1 *мол* α-нафтилмагнийбромида и 0,015 *мол* изобутилметабората. Бензольный раствор метабората был прибавлен к суспензии α-нафтилмагнийбромида в 100 *мл* абсолютного эфира. α-Нафтилмагнийбромид быстро растворился, раствор закипел. После прекращения самопроизвольного разогревания раствор кипятился час и был обработан 100 *мл* 3,5%-ной соляной кислоты. Органический слой отделен, растворители удалены в тех же условиях, что и в синтезе ангидрида дифенилборной кислоты; остаток разбавлен 25 *мл* изопентана. Ди-α-нафтилборная кислота перекристаллизована из смеси бензола с н.гексаном (1 : 5); выход 9,7 *г* (76,6%); т. пл. 114—115° [2]. В водном растворе найдено 7,3% борной кислоты.

Аминоэтиловый эфир ди-*p*-толилборной кислоты. Реакция между 0,4 *мол* *p*-толилмагнийбромида и 0,0514 *мол* изобутилметабората проведена в описанных выше условиях. Смесь продуктов реакции после удаления растворителей разбавлена 60%-ным этиловым спиртом и обработана 9 *мл* этаноламина. Получено 16,10 *г* (41%) аминоэтилового эфира ди-*p*-толилборной кислоты с т. пл. 170—173°; кристаллизуется из спирта в виде листочков; т. пл. 174,5—176°

Найдено %: C 76,11; H 7,90; B 4,33; N 5,56
$C_{16}H_{20}BON$. Вычислено %: C 75,91; H 7,96; B 4,27; N 5,53

Фильтрат от аминоэтилового эфира подкислен 3,5%-ной соляной кислотой, органический слой экстрагирован эфиром. Остаток после удаления растворителя проэтерифицирован 20 *мл* изобутилового спирта и расфракционирован в вакууме. Выделено 11,16 *г* (21,2%) диизобутилового эфира *p*-толилборной кислоты; т. кип. 127—128° (5,5 *мм*); d_4^{20} 0,9106; n_D^{20} 1,4761

Найдено %: $CH_3C_6H_4$ 36,64; B 4,34
$CH_3C_6H_4B(OC_4H_9)_2$. Вычислено %: $CH_3C_6H_4$ 36,72; B 4,36

Бесцветная жидкость, смешивается во всех отношениях с органическими растворителями, на воздухе гидролизуется. В водном растворе найдено 20,4% борной кислоты.

Изобутиловый эфир ди-*o*-толилборной кислоты. По-предыдущему из 0,2 *мол* *o*-толилмагнийбромида и 0,03 *мол* изобутилметабората после гидролиза реакционной смеси, этерификации продуктов реакции изобутиловым спиртом и фракционирования в вакууме выделено 4,74 *г* (21%) диизобутилового эфира *o*-толилборной кислоты с т. кип. 111—115° (3 *мм*)

Найдено %: $CH_3C_6H_4$ 36,67; B 4,30
$CH_3C_6H_4B(OC_4H_9)_2$. Вычислено %: $CH_3C_6H_4$ 36,72; B 4,36

и 10,02 *г* (42,0% изобутилового эфира ди-*o*-толилборной кислоты с т. кип. 151—153° 2,5 *мм*); d_4^{20} 0,9701; n_D^{20} 1,5432

Найдено %: $CH_3C_6H_4$ 68,24; B 4,00
$(CH_3C_6H_4)_2BOC_4H_9$. Вычислено %: $CH_3C_6H_4$ 68,47; B 4,06

Эфир ди-*o*-толилборной кислоты представляет собой бесцветную вязкую жидкость. Смешивается во всех отношениях с большинством органических растворителей, на воздухе медленно окисляется.

Все операции, связанные с нагреванием диарилборных кислот и их производных (исключая аминоэтиловые эфиры), производились в атмосфере азота.

ВЫВОДЫ

При действии арилмагнийгалогенидов на эфиры метаборной кислоты образуются диарилборные кислоты. Описанный метод позволяет получать с хорошим выходом как диарилборные кислоты, так и их эфиры.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
7. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, ДАН 102, 531 (1955).
2. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 451.
3. R. Letsinger, N. Remes, J. Am. Chem. Soc. 77, 2489 (1955).
4. R. Letsinger, J. Skoog, J. Am. Chem. Soc. 77, 2491 (1955).
5. G. L. O'Connor, H. R. Nace, J. Am. Chem. Soc. 77, 1578 (1955).

И. А. ШИХИЕВ и Л. А. КАЮТЕНКО

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА И ПРЕВРАЩЕНИЙ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 5. СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ДИАЦЕТИЛЕНОВЫХ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ ГЛИКОЛЕЙ

Реакционноспособность трет. ацетиленовых карбинолов и их производных еще с давних пор всесторонне изучалась [1] и изучается школой Фаворского. В предыдущих наших исследованиях [2—4] было установлено, что при взаимодействии моно-, ди-, а также триалкилхлорсиланов с димагнийдибромдиметилацетиленилкарбинолом реакция идет с образованием соответствующих ацетиленовых спиртов по схеме:

$$(CH_3)_2C(OMgBr)C\equiv CMgBr \xrightarrow{R_3SiCl} R_3Si-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH \quad (I)$$

$$(CH_3)_2C(OMgBr)C\equiv CMgBr \xrightarrow{R'_2SiCl_2} R'_2Si(C\equiv C-C(CH_3)_2-OH)_2 \quad (II)$$

$$(CH_3)_2C(OMgBr)C\equiv CMgBr \xrightarrow{R''SiCl_3} R''Si(C\equiv C-C(CH_3)_2-OH)_3 \quad (III)$$

О взаимодействии моно- и диалкилхлорсиланов с димагнийдибромдиметилацетиленилкарбинолом никаких данных в литературе нет. Опубликована только одна работа [5] о взаимодействии триалкилхлорсиланов с димагнийдибромдиметилацетиленилкарбинолом, содержащая экспериментальные данные, отвечающие течению реакций по следующей схеме:

$$(CH_3)_2C(OMgBr)-C\equiv CMgBr + R_3SiCl_3 \longrightarrow$$

$$\xrightarrow{R_3SiCl_3} (CH_3)_2C(OSiR_3)-C\equiv CH \qquad (IV)$$

Сами авторы указанной работы ожидали образования спирта и в связи с этим пытались полученные продукты дегидратировать с йодом, но признаков дегидратации они не обнаружили. Методом спектроскопического анализа авторы показали, что соединение (IV) по своему строению действительно отвечает указанному эфиру (IV). Это позволило авторам [5] сделать вывод, что при взаимодействии указанных веществ получается только эфир (IV).

Между тем нашими исследованиями [3] было установлено, что при взаимодействии триалкилхлорсиланов с димагнийдибромдиметилацетиленилкарбинолом получаются соответствующие ацетиленовые спирты (I) и не наблюдается образования эфиров (IV). В связи с тем, что нас интересуют именно спирты указанного строения, мы продолжили их синтез в соответствии с предложенной нами методикой. Целью настоящего исследования был синтез следующих смешанных диацетиленовых кремнеорганических гликолей:

$$HO-C(CH_3)_2-C\equiv C-Si(R)(R')-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH, \qquad (V)$$

где $R = CH_3$, C_2H_5, C_6H_5; $R' = C_6H_5$, $C_{10}H_7$.

Строение полученных смешанных диацетиленовых кремнеорганических гликолей было доказано ацетилированием и гидрированием их по схемам:

$$\underset{(VI)}{HO-C(CH_3)_2-C\equiv C-Si(CH_3)(C_6H_5)-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH} \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} CH_3OCO-C(CH_3)_2-C\equiv C-Si(CH_3)(C_6H_5)-C\equiv C-C(CH_3)_2-OCOCH_3 \quad (VII)$$

$$\underset{(VI)}{HO-C(CH_3)_2-C\equiv C-Si(CH_3)(C_6H_5)-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH} \xrightarrow{2H_2} HO-C(CH_3)_2-CH_2-CH_2-Si(CH_3)(C_6H_5)-CH_2-CH_2-C(CH_3)_2-OH \quad (VIII)$$

Синтез соединений (V) — (VIII) убедительно показывает, что их образование находится в полном согласии с установленной нами схемой (I)— (III). Одновременно это позволяет нам сделать вывод, что Петров и Щуковская ошибочно допустили образование эфиров (IV) вместо фактически получающихся ацетиленовых спиртов (I) —(III).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез бис-(1,1-диметилпропин-2-ол-1) метилфенилсилана

$$HO-C(CH_3)_2-C\equiv C-Si(CH_3)(C_6H_5)-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH \quad (VI)$$

К 1 *г-мол* гриньяровского реактива при постоянном перемешивании и охлаждении ледяной водой добавлялось 0,5 *г-мол* диметилацетиленилкарбинола в 50 *мл* абсолютного эфира. После двухчасового перемешивания при охлаждении ледяной водой прикапывалось 0,25 *г-мол* (48 *г*) метилфенилдихлорсилана. Реакционная смесь нагревалась 4 *ч*. На следующий день густой комплекс разлагался при охлаждении 10—15%-ной HCl. Водный слой отделялся от эфирного, последний сушился сульфатом натрия. Эфир отгонялся. Из остатка, после трехкратной перекристаллизации из абсолютного бензола выделены белые кристаллы с т. пл. 129—130°; выход 34,0 *г*; 47,4%, считая на диметилацетиленилкарбинол

Найдено %: C 71,43; H 7,61; Si 9,58

$C_{27}H_{22}SiO_2$. Вычислено %: C 71,98; H 7,74; Si 9,81

Полученные данные соответствуют диацетиленовому гликолю (VI).

По аналогичной методике получены еще четыре кремнеорганических гликоля, аналитические данные которых приведены в таблице.

Таблица

Общая характеристика кремнеорганических диацетиленовых гликолей

№ по пор.	Формула гликоля	Т. пл. в °C	Найдено в %			Вычислено в %			Выход в %
			C	Si	H	C	Si	H	
1	$HO-C(CH_3)_2-C\equiv C-Si(C_2H_5)(C_6H_5)-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH$	92—93	71,69 71,75	9,33 8,95	8,09 8,06	71,95	9,35	8,05	57,3
2	$HO-C(CH_3)_2-C\equiv C-Si(C_6H_5)_2-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH$	123—124	75,76 75,91	7,79 8,00	7,04 6,92	75,82	8,05	6,93	43,7
3	$HO-C(CH_3)_2-C\equiv C-Si(C_2H_5)(H)-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH$	62—63	63,77 63,60	12,93 12,66	8,97 9,00	64,23	12,52	8,99	83,8
4*	$HO-C(CH_3)_2-C\equiv C-Si(CH_3)(C_{10}H_7)-C\equiv C-C(CH_3)_2-OH$	92—93	75,05 74,98	8,16 8,35	7,28 7,19				56,5

* Бис-(1,1-диметилпропин-2-ол-1)метилнафтилсилан получен совместно с Х. Н. Кондратьевым.

2. Синтез бис-(1,1-диметилпропин—2-ацетокси-1) метилфенилсилана

$$CH_3OCO-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\equiv C-\underset{C_6H_5}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-C\equiv C-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-OCOCH_3 \qquad (VII)$$

В трехгорлую колбу поместили 14,3 *г* (0,05 *г-мол*) бис-(1,1-диметилпропин-2-ол-1) метилфенилсилана и прибавили к нему 100 *мл* уксусного ангидрида. Реакционная смесь нагревалась на кипящей водяной бане 13 *ч*. Затем отогнали уксусную кислоту и непрореагировавший уксусный ангидрид, а остаток подвергли вакуумной разгонке. При этом в основном была выделена фракция с т. кип. 178—179° (4 *мм*); выход 68%; d_4^{20} 1,0281; n_D^{20} 1,5112; найдено *MR* 106,20; вычислено *MR* 105, 98

Найдено %: C 68,90; H 7,11; Si 7,29
Вычислено %: C 68,07; H 7,07; Si 7,58

Полученные аналитические данные соответствуют диацетату (VII).

При омылении полученного диацетата 0,1 *N* раствором едкого натра получен кристаллический продукт с т. пл. 128°, который с исходным гликолем (VI) депрессии температуры плавления не дал.

3. Количественное каталитическое гидрирование бис-(1,1-диметилпропин-2-ол-1) метилфенилсилана

В утку поместили 1 *г* никеля Ренея и 50 *мл* этилового спирта и при постоянном встряхивании пропускали водород. Затем в утку поместили 3 *г* (0,01 *г-мол*) гликоля. Гидрирование шло медленно. Поглотилось 960 *мл* водорода при 0° и 760 *мм* (теория 900 *мл* при 0° и 760 *мм*). Затем отфильтровали катализатор, испарили спирт, при этом продукт закристаллизовался. После перекристаллизации из бензола получены белые кристаллы с т. пл. 93—94°. Активных водородов у сполна гидрированного гликоля по теории 2 найдено 1,86. Данные анализа показывают, что гидроксильные группы гликоля не замещены водородом. Сполна гидрированный гликоль не обесцвечивает бромную воду.

ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения смешанных диацетиленовых кремнеорганических гликолей. Получено впервые пять представителей смешанных кремнеорганических гликолей: бис-(1,1-диметилпропин-2-ол-1) метилфенил, этилфенил-, дифенил-, диэтил- и метилнафтилсиланы.
2. Наличие гидроксильных групп у смешанных кремнеорганических гликолей доказано синтезом соответствующих ацетильных производных (VI).
3. Получены и впервые охарактеризованы бис- (1,1—диметилпропин-2-ацетокси-1) метилфенилсилан и бис-(1,1-диметилпропанол-1) метилфенилсилан.
4. Наличие двух тройных связей у гликолей доказано количественным каталитическим гидрированием, до соответствующих предельных.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Фаворский, пат. № 31016 от 11.VII. 1932; А. Е. Фаворский, Сб. избранных трудов, М., 1940; Т. А. Фаворская и др., ЖОХ 10, 461, 451, 446 (1940); И. Н. Назаров, Усп. хим. 20, 309 (1951); С. Н. Данилов, ЖОХ, 10, 587 (1940); И. А. Шихиев, ЖОХ 16, 657 (1946); 20, 839 (1950); М. Ф. Шостаковский и И. А. Шихиев, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 106; 1954, 931, 945.
2. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, ДАН 109, 344 (1956).
3. И. А. Шихиев, М. Ф. Шостаковский и Н. В. Комаров, ДАН АзАН СССР 12, 553. (1956).
4. М. Ф. Шостаковский, И. А. Шихиев и Н. В. Комаров, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1271.
5. А. Д. Петров, Л. Л. Щуковская и Ю. П. Егоров, ДАН 93, № 2, 293 (1953).

В. А. ПОНОМАРЕНКО и Г. Я. ВЗЕНКОВА

РЕАКЦИИ ПРЯМОГО СИНТЕЗА, ГАЛОИДНОГО ОБМЕНА И ФОТОХИМИЧЕСКОГО ХЛОРИРОВАНИЯ МЕТИЛГАЛОИДГЕРМАНОВ

В 1947 г. Роховым [1] была показана возможность получения метилгалоидгерманов реакцией прямого синтеза из германия в присутствии меди при 340—460°. При получении исходных веществ при помощи этой реакции мы обнаружили, что при использовании, как CH_3Cl, так и CH_3Br, соотношение между образующимися соединениями $(CH_3)_2GeX_2$ (I) и CH_3GeX_3 (II) при данной температуре зависит в значительной степени от содержания меди в смеси (или сплаве) германия и меди: относительный выход (II) тем больше, особенно в случае метилбромгерманов, чем больше применяется меди. Так, если из сплава Ge и Cu (1 : 1) метилбромгерманы (I) и (II) были получены в соотношении 1 : 2,5 то из смеси Ge и Cu (4 : 1) — соответственно 1 : 0,7. Соотношение между (I) и (II) меняется в процессе одного и того же опыта. Для метилхлоргерманов в одном из опытов (Ge : Cu = 4 : 1) оно составляло: 4,5 : 1 (в начале реакции), 2,4 : 1 (в середине реакции) и 1,4: 1 (в конце реакции). Для метилбромгерманов соотношение (I) : (II), по мере увеличения относительного количества меди в процессе реакции, еще более резко сдвигается в сторону (II); в ряде опытов мы наблюдали образование лишь (II). Как и Рохов, мы не наблюдали в прямом синтезе образования $(CH_3)_3GeCl$, описанного Роховым в другой работе [2].

Мы повторили работу [2] и обнаружили ошибочность выводов Рохова относительно свойств $(CH_3)_3GeCl$. $(CH_3)_3GeCl$ был получен нами из $(CH_3)_2GeCl_2$ и CH_3MgBr. При дальнейшем исследовании продуктов этой реакции нам удалось выделить с выходом 25% диметилдибромгерман, неожиданное образование которого можно объяснить следующей реакцией: $(CH_3)_2GeCl_2 + 2MgClBr \rightarrow (CH_3)_2GeBr_2 + 2MgCl_2$. Правильность приведенной схемы подтверждена нами на примере получения $(CH_3)_3GeBr$ из $(CH_3)_3GeCl$ и MgClBr.

Подобная реакция у кремнеорганических соединений наблюдалась нами в случае получения соединений типа RR_1SiHCl из $RSiHCl_2$ и R_1MgBr [3]. В этой связи уместно упомянуть наблюдение Уэста с сотрудниками [4], получивших $(CH_3)_3GeJ$ вместо $(CH_3)_3GeOCH_3$ из $(CH_3)_2Ge(OCH_3)_2$ и CH_3MgJ.

Как известно [5], использование смешанной соли магния с хлором и йодом (MgClJ) дает возможность легко получать многие α-йодметилтриалкилсиланы. В настоящей работе на примере $(CH_3)_3GeCH_2J$ нами была подтверждена возможность получения таким же путем и аналогичных соединений германия.

Моно-, ди- и трихлор-(бром)германы, как и следовало ожидать, легко обменивают хлор или бром на фтор при помощи SbF_3.

Описанный выше $(CH_3)_3GeCH_2J$ был получен нами из $CH_3Ge(Cl)_2CH_2Cl$, впервые синтезированного диазометодом [6]. Мы использовали для этого метод фотохимического хлорирования с удалением прохлорированных продуктов из зоны реакции, детально разработанный для кремнеорганических соединений [5, 7]. Выход $(CH_3)Ge(Cl)_2CH_2Cl$ из $(CH_3)_2GeCl_2$ был достаточно высоким, однако ниже, чем $CH_3Si(Cl)_2CH_2Cl$ при хлорировании $(CH_3)_2SiCl_2$. Это же имеет место и при хлорировании метилтрихлоргермана. Выход ди- и трихлоридов в обоих случаях по сравнению с аналогичными соединениями кремния возрастает. Cl_3CGeCl_3 выделен нами в значительных количествах. Эти факты интересны тем, что хлористый сульфурил в присутствии перекиси бензоила, как указали недавно Петров, Миронов и Долгий [8], не хлорирует CH_3GeCl_3 в отличие от $Cl_3GeC_2H_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. $(CH_3)_2GeBr_2$ (I) и CH_3GeBr_3 (II) получены прямым синтезом из CH_3Br и 400 *г* Ge (5 опытов) при 450° в присутствии меди (Ge : Cu = 4 : 1). Вещества (I) выделено 283 *г*; т. кип. 153° (746 *мм*); d_4^{20} 2,1163; n_D^{20} 1,5268; найдено *MR* 38,12; вычислено *MR* 38,44

Найдено %: C 9,37; 9,37; H 2,66; 2,57; Ge 28,05; 28,28; Br 60,46; 60,31
$(CH_3)_2GeBr_2$. Вычислено %: C 9,15; H 2,30; Ge 27,66; Br 60,88

Вещества (II) выделено 331 *г*; т. кип. 168° (750 *мм*); d_4^{20} 2,6337; n_D^{20} 1,5770; *MR* 41,19; вычислено *MR* 41,42

Найдено %: C 3,94; 3,92; H 1,23; 1,15; Ge 23,85; 24,68; Br 72,54; 71,82
CH_3GeBr_3. Вычислено %: C 3,66; H 0,92; Ge 22,25; Br 73,17

2. $(CH_3)_3GeCl$ (III), а также (I) были получены из 740 *г* $(CH_3)_2GeCl_2$ и CH_3MgBr (8 опытов). Выделено вещества (III) 75 *г* (12%); т. кип. 98° (736 *мм*); d_4^{20} 1,2493; n_D^{20} 1,4337; найдено *MR* 31,91; вычислено *MR* 31,96

Найдено %: C 23,65; 23,83; H 6,00; 5,80; Ge 47,68; 48,28; Cl 21,92; 20,61
$(CH_3)_3GeCl$. Вычислено %: C 23,53; H 5,88; Ge 47,71; Cl 22,88

Вещества (I) выделено 267 *г* (25%); т. кип. 152,3° (755 *мм*); d_4^{20} 2,1182; n_D^{20} 1,5265; найдено *MR* 38,08; вычислено *MR* 38,44

Найдено %: C 9,06; 9,23; H 2,20; 2,30; Ge 27,88; 27,41; Br 60,86; 61,04
$(CH_3)_2GeBr_2$. Вычислено %: C 9,15 H 2,30; Ge 27,66; Br 60,89

3. $(CH_3)_3GeBr$ получен в количестве 6,2 *г* (22%) из 21,5 *г* (III) и MgClBr в 200 *мл* эфира с последующим нагреванием на кипящей водяной бане в течение 10 *ч*.; т. кип. 115° (755 *мм*); d_4^{20} 1,5486; n_D^{20} 1,4660; найдено *MR* 35,34; вычислено *MR* 35,46

Найдено %: C 18,58; 18,30; H 4,68; 4,77
$(CH_3)_3GeBr$. Вычислено %: C 18,28; H 4,60

4. $(CH_3)_3GeCH_2J$ (IV) получен в количестве 12 *г* (24%) из 41 *г* $CH_3Ge(Cl)_2CH_2Cl$ и CH_3MgJ, приготовленного из 10 *г* Mg и 62 *г* CH_3J в 200 *мл* эфира, в условиях, описанных в работе [5].

Вещество (IV) имело следующие константы: т. кип. 154° (752 *мм*); d_4^{20} 1,7160; n_D^{20} 1,5112; найдено *MR* 45,17; вычислено *MR* 45,34

Найдено %: C 18,71; 18,81; H 4,32; 4,59
$(CH_3)_3GeCH_2J$. Вычислено %: C 18,61; H 4,30

5. Cl_3GeCH_2Cl (V) получен в количестве 24 *г* (18,5%) из 131 *г* Cl_3GeCH_3 (VI) в условиях, описанных в работе [5], и имел следующие свойства: т. кип. 149° (759 *мм*); d_4^{20} 1,8415; n_D^{20} 1,5003; найдено *MR* 36,51; вычислено *MR* 35,78

Найдено %: C 5,14; 5,39; H 0,82; 0,91
Cl_3GeCH_2Cl. Вычислено %: C 5,26; H 0,88

В остатке (35 *г*) — значительное количество ди- и трихлоридов. Исходный (VI) выделен в количестве 21 *г*.

6. Cl_3GeCCl_3 получен в количестве 17 *г* при хлорировании в тех же условиях 51 *г* вещества (VI) и имел т. кип. 130° (200 *мм*); т. пл. 106—107°

Найдено %. C 4,45; 4,66
Cl_3GeCCl_3. Вычислено %: C 4,05

7. $(CH_3)Ge(Cl)_2CH_2Cl$ (VII) получен в количестве 73,5 *г* (3 опыта) из 193 *г* $(CH_3)_2GeCl_2$ (VIII) в условиях, описанных выше. Максимальный выход на вступившее в реакцию вещество (VIII) 51%. Константы (VII): т. кип. 155° (750 *мм*); d_4^{20} 1,6694; n_D^{20} 1,4930; найдено *MR* 36,22; вычислено *MR* 36,28

Найдено %: C 11,05; 11,00; H 2,39; 2,36; Ge 34,42; 34,46; Cl 50,96; 51,24
$CH_3Ge(Cl)_2CH_2Cl$. Вычислено %: C 11,55; H 2,42; Ge 34,90; Cl 51,13

В остатке — небольшое количество более высокохлорированных продуктов.

8. $(CH_3)_3GeF$ [т. кип. 76° (746 *мм*); d_4^{20} 1,2300; n_D^{20} 1,3863], $(CH_3)_2GeF_2$ [т. кип. 112° (750 *мм*); d_4^{20} 1,5726; n_D^{20} 1,3743] и CH_3GeF_3 [т. кип. 96,5° (751 *мм*); т. пл. 38°] получены по реакции Свартса из соответствующих хлоридов и бромидов.

ВЫВОДЫ

1. Отмечено влияние количества применяемой меди на соотношение метил- и диметилгалоидгерманов в прямом синтезе их из германия и CH_3X.
2. Показана ошибочнось выводов Рохова относительно свойств триметилхлоргермана.
3. Установлена возможность получения диметилдибромгермана, триметилбромгермана и α-йодметилтриалкилгерманов из соответствующих хлоридов в результате обменной реакции с MgClBr и MgClJ.
4. Показана возможность получения хлорметилгерманхлоридов путем фотохимического хлорирования германийорганических соединений при использовании принципа удаления продуктов реакции из зоны хлорирования.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева
Академии наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 69, 1729 (1947).
2. E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 70, 436 (1948).
3. А. Д. Петров, В. А. Пономаренко, Б. А. Соколов и Г. В. Одабашян, Изв. АН СССР, ОХН 1947 — в печати.
4. R. West, H. Hunt, R. O. Whipple, J. Am. Chem. Soc. 76, 310 (1954).
5. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, ДАН 94, № 3, 485 (1954).
6. D. Seyferth, E. G. Rochow, J. Am. Chem. Soc. 77, 907 (1955).
7. В. Ф. Миронов и В. А. Пономаренко, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 199.
8. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и И. Е. Долгий, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 1146.

К. Т. ПОРОШИН

ОБ ИЗМЕНЕНИИ БЕЛКОВОЙ МОЛЕКУЛЫ

СООБЩЕНИЕ 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРВИЧНОЙ ДЕСТРУКЦИИ БЕЛКА С АНГИДРИДАМИ N-КАРБОКСИГЛИЦИНА, *d*, *l*-АЛАНИНА И *d*, *l*-ПРОЛИНА

Наряду с синтезом белковой молекулы большое значение приобретают синтетические методы, приводящие к изменению физических, физико-химических и биологических свойств белка. Одним из главнейших методов изменения химического состава белка является введение в его молекулу при помощи пептидной связи тех или иных аминокислот.

Лисицын и Александровская [1] осуществили синтез производных протаминов с разветвленной цепью путем введения в их состав, с образованием дополнительных пептидных связей, ряда аминокислот. В указанных синтезах удалось присоединить к каждой свободной аминной группе по одному аминокислотному остатку.

Беккер и Станман [2] исследовали реакцию взаимодействия ряда ангидридов N-карбокси-α-аминокислот в буферных растворах с альбумином. Села и Качальский [3] ввели в состав желатины политирозин, увеличив его содержание до 16%, в связи с чем желатина приобрела способность вызывать анафилактический шок. Сузуки, Клей и Станман [4] модифицировали молекулу альбумина путем полимеризации ее с ангидридами N-карбоксилизина и глютаминовой кислоты.

В настоящем сообщении описываются опыты по взаимодействию ангидридов N-карбоксиглицина, *d*,*l*-аланина и *d*,*l*-пролина с продуктами первичной деструкции казеина — гидролизатом пептона. Инициаторами реакции совместной полимеризации или поликонденсации ангидрида N-карбокси-α-аминокислоты с гидролизатом пептона, по нашему мнению, могут быть α-аминные группы пептидов $H(HN - CHR - CO)_n\ OH$, ε-аминная группа лизина, входящего в пептидную цепь, и, наконец, амидинные и гуанидиновые группы. Общая схема реакции ангидридов N-карбокси-α-аминокислот с гидролизатом пептона может быть представлена так:

$$\text{белковая молекула}\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \\ NH_2 \end{cases} + \left(\begin{array}{l} CHR-C{=}O \\ \;|\qquad\quad\;\; \rangle O \\ NH-C{=}O \end{array}\right)_n \xrightarrow{-CO_2} \text{белковая молекула}\begin{cases} NH(COCHRNH)_{n-1}COCHR-NH_2 \\ NH(COCHRNH)_{m-1}COCHR-NH_2 \\ NH(COCHRNH)_{p-1}COCHR-NH_2 \end{cases}$$

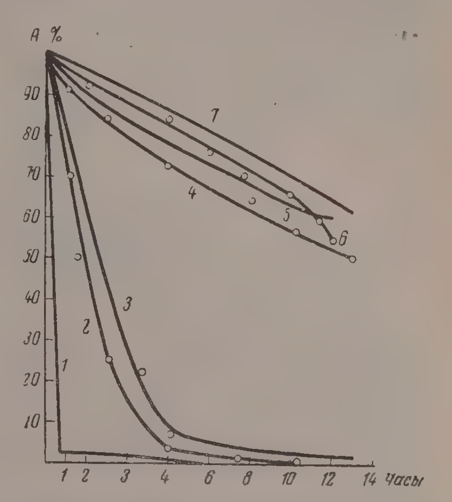
Опытам по взаимодействию ангидридов N-карбокси-α-аминокислот с гидролизатом пептона казеина предшествовали исследования по действию различных инициаторов на ангидриды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Инициирование ангидридов N-карбокси-α-аминокислот. С целью изучения действия различных инициаторов на ангидриды N-карбокси-α-аминокислот (глицина и *d*, *l*-аланина) были взяты следующие инициаторы: $NH_2 - CH_2COOC_2H_5$; $NH_2 - CO - NHCH_2COOC_2H_5$; $NH_2 - CH(CH_3) - CO - NHCH_2 - CO - NH - CH_2COOCH_3$; гидролизат пептон казеина, этиловый эфир полиглицина при $n = 8-10$; вода, казеин. К навескам в 10 *мг* ангидрида N-карбокси-α-аминокислоты (А), растворенных каждая в 10 *мл* абсолютного диоксана, вносился соответствующий инициатор (И). Отношения А/И были 0,1, 25 и 50. После этого раствор помещался в термостат при 40° и через определенные интервалы времени, по Бергер, Села и Качальскому [5], определялось количество израсходованного ангидрида. Результаты исследования приведены на фигуре. Как видно из фигуры, по характеру действия исследуемые инициаторы можно разделить на две группы. К первой относятся амины, взятые в виде эфиров аминокислоты и пеп-

тидов. Инициаторы первой группы являются более активными по сравнению со второй группой. Особенно сильно выражена способность к инициированию у этилового эфира глицина (кривая *1*). Из второй группы инициаторов выделяется гидролизат-пептон казеина (кривая *4*), который можно рассматривать как поливалентный аминный инициатор.

2. **Взаимодействие ангидридов N-карбокси-α-аминокислот с гидролизатами пептона казеина.** Гидролизат-пептон казеина приготовлялся по ранее описанному методу [6]. Эти препараты имели следующую характеристику: общий азот — 14,55%; азот аминный —1,75%; аргинин —4,8%; лизин — 14,8% (по данным Хургина); молекулярный вес — 750. Для опытов брались как легко диффундирующие через целлофан фракции, так и фракции, не высаливаемые хлористым натрием. Гидролизат пептона приготовлялся из казеина, полученного по методу Перова [7] в виде казеиновой кислоты. Этот препарат белка характеризовался показателями: число титрования —8,35; общий азот — 15,60; азот аминный — 0,32%; аргинин — 4,45% и лизин — 10,5% (по данным Хургина); молекулярный вес — 412,000.



Инициирование ангидридов N-карбокси-α-аминокислот: *1* — этиловый эфир глицина; *2* — этиловый эфир диглицина; *3* — метиловый эфир аланилглицилглицина; *4* — гидролизат-пептон казеина; *5* — этиловый эфир полиглицина; *6* — вода; *7* — казеин

Совместная полимеризация или поликонденсация ангидридов N-карбокси-α-аминокислот с гидролизатом пептона казеина производилась по следующей методике. Навеска ангидрида N-карбокси-α-аминокислоты растворялась в диоксане, к которому при помешивании приливался охлажденный водный раствор гидролизата пептона. Затем раствор помещался в холодильный шкаф на сутки при температуре 1—2°. Одновременно было проведено несколько опытов с фосфатным буферным раствором. По окончании времени реакции раствор переносился в сосуд для диализа через целлофан. В течение 5—6 суток отдиализовывались низкомолекулярные фракции. Окончание диализа определялось по биуретовой и нингидриновой пробам, а иногда и хроматографически на бумаге. При помощи хроматографического анализа на бумаге было доказано, что в диализуемую часть переходят только низкомолекулярные фракции соответствующей поли-α-аминокислоты. Недиализуемая часть после гидролиза в 6*N* HCl, как показали хроматограммы, содержит весь набор аминокислот, содержащихся в исходном гидролизате пептона, но с большим содержанием вводимой в реакции аминокислоты. Весь гидролизат пептона, вступивший в реакцию с ангидридами N-карбокси α-аминокислот, вследствие увеличения молекулярного веса потерял способность диализоваться через целлофан. Если бралась фракция гидролизата пептона, не высаливаемая хлористым натрием, то после реакции поликонденсации образовавшееся соединение полипептидилпептона высаливалось из водного раствора при насыщении хлористым натрием или сернокислым аммонием.

В реакцию поликонденсации с гидролизатами пептона вступает от 40 до 60% ангидридов N-карбокси-α-аминокислот. Для полиглицилпептона степень полимеризации (*n*) глицина равнялась 8—10, а в поли-*d*,*l*-аланилпептоне 18—20. По описанной методике были получены полиглицилпептон казеина, поли-*d*,*l*-аланилгидролизат пептона. С полученным таким путем поли-*d*,*l*-аланилгидролизатом пептона казеина, после удаления низкомолекулярной фракции, была проведена поликонденсация с ангидридом N-карбокси-*d*,*l*-пролина. Поли-*d*,*l*-аланилполи-*d*,*l*-пролилпептон казеина легко растворим в воде, не диализуется через целлофан и легко высаливается хлористым натрием и сернокислым аммонием. Содержание аминного азота, в зависимости от взятого для реакции ангидрида N-карбокси-*d*,*l*-пролина, снижалось с 1,75% в исходном продукте до 0,03%.

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие ряда инициаторов на ангидрид N-карбоксиглицина и *d*,*l*-аланина.

2. Получены производные казеина в виде полиглицилгидролизата пептона, поли-*d*,*l*-аланила и поли-*d*,*l*-аланил-*d*,*l*-пролилгидролизата пептона.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Лисицын и Н. А. Александровская, Изв. АН СССР, ОХН 1941, 289.
2. R. R. Becker, M. A. Stahmann, J. Biol. Chem. 204, 737, 745 (1953).
3. M. Sela, E. Katchalski, A. Olitzi, Science 123, 1129 (1956).
4. H. Tsuyuki, H. Van-Kley, M. A. Stahmann, J. Am. Chem. Soc. 78, 764 (1956).
5. A. Berger, M. Sela, E. Katchalski, Anal. Chem. 25, 1554 (1953).
6. С. С. Перов, Биохимия белковых веществ, изд. «Советская наука», 1951, стр. 126; К. Т. Порошин, Труды лаборатории по изучению белка АН СССР, 1940, стр. 133.
7. С. С. Перов, Биохимия белковых веществ, изд. «Советская наука», 1951, стр. 247.

В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА и В. М. БЕЛЯКОВ

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 6. ПОЛИЭФИРЫ ДИФЕНИЛМЕТАН-3,3′-ДИКАРБОНОВОЙ, ДИФЕНИЛМЕТАН-4,4′-ДИКАРБОНОВОЙ И ДИФЕНИЛКЕТО-4,4′-ДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТ

С целью дальнейшего изучения влияния строения исходных веществ на физические свойства полиэфиров были синтезированы и исследованы полиэфиры дифенилметан-3,3′-дикарбоновой, дифенилметан-4,4′-дикарбоновой и дифенилкето-4,4′-дикарбоновой кислот с одиннадцатью алифатическими гликолями различного строения. Сопоставление соответствующих полиэфиров дифенилметан-4,4′ и 3,3′-дикарбоновых кислот, данные о которых приведены в таблице, показывает, что полиэфиры первой кислоты, как правило, имеют более высокие температуры размягчения. Наибольшее различие в температурах размягчения приходится на полиэфиры трех первых полиметиленгликолей. Меньшие различия в температурах размягчения приходятся на полиэфиры этих кислот с длинноцепными полиметиленгликолями: дека- и эйкозаметиленгликолями, возможно благодаря тому, что все эти полиэфиры находятся в кристаллическом состоянии. Большинство полиэфиров дифенилметан-4,4′-дикарбоновой кислоты с полиметиленгликолями представляют собой непрозрачные твердые вещества, в то время как многие соответствующие полиэфиры мета-кислоты прозрачны. Подобную картину в изменении свойств мы наблюдали и ранее при сопоставлении полиэфиров изомерных фталевых и дифенилдикарбоновых кислот [1, 2].

Полиэфиры дифенилметан-4,4′-дикарбоновой, дифенилметан-3,3′-дикарбоновой и дифенилкето-4,4′-дикарбоновой кислот

Наименование гликоля	Дифенилметан-4,4′-дикарбоновая кислота		Дифенилметан-3,3′-дикарбоновая кислота	Дифенилкето-4,4′-дикарбоновая кислота	
	температура в °C				
	образования нити	плавления в капилляре	образования нити	образования нити	плавления в капилляре
Этиленгликоль*	136—137 219—221	— 219—221	100—105	318—320	—
Триметиленгликоль	201—207	214—216	73—77	176—180	181—184
Тетраметиленгликоль	115—120	130—135	43—44	168—175	—
Пентаметиленгликоль	37—38	—	51—54	66—68	94—102
Гексаметиленгликоль	80—82	90—92	52—56	129—131	130—131
Декаметиленгликоль	92—94	95—97	52—54	98—100	101—104
Эйкозандиол-1,2)	97—103	100—103	65—70	100—108	119—122
Пропиленгликоль-1,2	83—84	89—92	65—69	110—111	130—140
Бутандиол-1,3	54—56	60—65	38—41	80—85	108—114
Диэтиленгликоль	80—85	—	58—63	—	—
Триэтиленгликоль	60—62	—	46—50	—	—

* В случае полиэфира этиленгликоля были получены аморфный и кристаллический образцы. Температуры образования нити определены для обоих образцов. Первая для аморфного, вторая для кристаллического.

Более низкие температуры размягчения, лучшая способность к образованию аморфной структуры у полиэфиров дифенилметан-3,3′-дикарбоновой кислоты могут

быть объяснены аналогично полиэфирам изофталевой и m, m'-дифенилдикарбоновой кислот [1,2], менее плотной упаковкой полимерных цепей из-за менее симметричного строения исходной дикарбоновой кислоты по сравнению с пара-изомером. Замена в дифенилметан-4,4′-дикарбоновой кислоте метиленовой группы на карбонильную для большинства приведенных в таблице полиэфиров сопровождается увеличением температуры размягчения. Наибольшее различие приходится на полиэфиры этиленгликоля: полиэфир дифенилкето-4,4′-дикарбоновой кислоты размягчается на 100° выше, чем полиэфир дифенилметан-4,4′-дикарбоновой кислоты. Увеличение температуры размягчения у полиэфиров кетокислоты может быть объяснено усилением межцепного взаимодействия вследствие наличия в молекуле кислоты более полярной карбонильной группы. Введение между ароматическими ядрами дикарбоновой кислоты, как метиленовой группы, так и более полярной карбонильной группы, приводит к уменьшению температуры размягчения полимера и некоторому увеличению его растворимости. По-видимому, в случае полиэфиров дифенилметандикарбоновой кислоты это связано с уменьшением жесткости полимерной цепи, усиленной в дифенилдикарбоновой кислоте соседством двух ароматических ядер.

Тот факт, что наличие в дикарбоновой кислоте между ароматическими ядрами кетогруппы не увеличивает температуру размягчения полиэфира, а наоборот, понижает ее, позволяет думать, что высокие температуры размягчения полиэтилентерефталата, полиэфира этиленгликоля с p,p'-дифенилдикарбоновой кислотой, по-видимому, действительно связаны с конъюгацией карбонильных групп кислоты с двойными связями ароматического ядра, увеличивающей полярность карбонильных групп [3]. В полиэфире дифенилкето-4,4′-дикарбоновой кислоты это сопряжение нарушено благодаря включению между ароматическими ядрами кислоты кетогруппы, что приводит к понижению полярности карбонильных групп кислоты и тем самым — к уменьшению межцепного взаимодействия. Возможно также, что понижение температуры размягчения полиэфиров кетокислоты по сравнению с полиэфирами p, p'-дифенилдикарбоновой кислоты частично связано и с изменением формы молекулы кетокислоты, обусловленное нахождением между ароматическими ядрами кислоты углеродного атома, что схематически можно представить следующим образом:

а) строение p,p'-дифенилдикарбоновой кислоты: б) строение кетокислоты:

Сопоставление полиэфиров дифенилметан-3,3′-дикарбоновой кислоты с соответствующими полиэфирами m,m'-дифенилдикарбоновой кислоты показывает, что введение в этом случае между ароматическими ядрами метиленовой группы сопровождается понижением температур размягчения полиэфиров, правда подчас незначительным и относительным увеличением растворимости полиэфиров в бензоле и спирте. Это может быть объяснено уменьшением жесткости полимерной цепи, создаваемой двумя ароматическими ядрами в остатках кислоты при разделении их метиленовой группой, в то время как плотности упаковок полимерных цепей у полиэфиров этих кислот, по-видимому, должны отличаться незначительно, исходя из их структурных формул.

Свойства полиэфиров дифенилметан- и дифенилкетодикарбоновых кислот зависят и от строения гликоля. Температуры размягчения полиэфиров изменяются в зависимости от числа метиленовых групп в гликоле. Минимальными температурами размягчения в рядах полиэфиров пара-кислот и полиметиленгликолей (таблица) обладают полиэфиры пентаметиленгликоля, которые находятся в аморфном состоянии. В ряду полиэфиров дифенилметан-3,3′-дикарбоновой кислоты и полиметиленгликолей минимальная температура размягчения приходится на полиэфир тетраметиленгликоля. Введение в молекулу гликоля боковой метильной группы приводит к значительному понижению температуры размягчения полиэфира, а в случае полиэфиров пара-кислот и к потере способности кристаллизоваться

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и исследованы полиэфиры дифенилметан-3,3′- и 4,4′-дикарбоновых кислот, дифенилкето-4,4′-дикарбоновой кислоты и одиннадцати алифатических гликолей различного строения.

2. На основании полученных данных сделано заключение о влиянии строения исходных компонентов на свойства полиэфиров.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
11.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 730.
2. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 737.
3. O. Edgar, R. Hill, J. Pol. Sci. 8, 1 (1952).

В. В. КОРШАК, С. В. ВИНОГРАДОВА и В. М. БЕЛЯКОВ

О ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИЭФИРАХ

СООБЩЕНИЕ 7. ПОЛИЭФИРЫ *p*-ФЕНИЛЕНДИУКСУСНОЙ, ЦИС- И ТРАНС-ГЕКСАГИДРОТЕРЕФТАЛЕВЫХ КИСЛОТ

В одном из предыдущих сообщений [1] при объяснении различия в температурах размягчения полиэфиров дифенилкето-4,4′-дикарбоновой кислоты и *p,p*′-дифенилдикарбоновой кислоты было высказано предположение о возможном влиянии на температуры размягчения полиэфиров *p,p*′-дифенилдикарбоновой и терефталевой кислот конъюгации карбонильных групп кислоты с двойными связями бензольного ядра и указано, что подтверждение этого предположения можно получить, исследуя, с одной стороны, полиэфиры двухядерной дикарбоновой кислоты, имеющей между ядрами группировку, не уничтожающую сопряжение, и, с другой стороны, полиэфиры из кислот типа *p*-фенилендиуксусной, гексагидротерефталевой, в которых конъюгация карбонильных групп кислоты с двойными связями бензольного ядра уничтожена. Соединения первого типа будут описаны нами на примере полиэфиров азобензол-4,4′-дикарбоновой кислоты в одном из последующих сообщений. В данной статье приводятся данные о полиэфирах *p*-фенилендиуксусной, цис- и транс-гексагидротерефталевых кислот с алифатическими гликолями различного строения. Полиэфиры гексагидротерефталевых кислот представляли также интерес и с точки зрения изучения влияния на свойства полиэфиров геометрической цис-транс-изомерии исходной кислоты.

Таблица

Полиэфиры *p*-фенилендиуксусной, цис- и транс-гексагидротерефталевых кислот

Наименование гликоля	*p*-Фенилендиуксусная кислота		Транс-гексагидротерефталевая кислота		Цис-гексагидротерефталевая кислота	
	температура образования нити в °C	т. пл. в капилляре в °C	температура образования нити в °C	т. пл. в капилляре в °C	температура образования нити в °C	т. пл. в капилляре в °C
Этиленгликоль	90—92	92—94	64—67	—	−6—−4	—
Триметиленгликоль	50—55	54—58	107—110	—	—	—
Тетраметиленгликоль	65—70	78—80	130—135	133—137	87—94	92—97
Пентаметиленгликоль	33—34	33—36	40—45	—	−9—−7	—
Гексаметиленгликоль	55—58	65—67	102—104	105—107	64—69	67—71
Декаметиленгликоль	67—69	66—69	94—97	95—97	78—81	78—80
Эйкозандиол-1,20	80—86	86—87	100—105	102—105	94—96	94—96
Пропиленгликоль-1,2	39—41	39—41	47—50	66—68	—	—
Бутандиол-1,3	0—2	—	18—23	—	—	—
Диэтиленгликоль	4—8	—	25—30	—	−15÷−13	—
Триэтиленгликоль	−4÷0	—	−9÷−6		−26÷−24	

Применение для синтеза полиэфиров указанных кислот алифатических гликолей различного строения позволяло проследить изменение свойств этих полиэфиров и в зависимости от строения гликоля. В литературе имеются некоторые сведения о полиэфирах гексагидротерефталевых и *p*-фенилендиуксусной кислот [2—5], но их непоследовательный, отрывочный характер часто исключает возможность взаимного сопоставления.

В таблице приведены данные о полиэфирах *p*-фенилендиуксусной и транс-гексагидротерефталевой кислот. Сравнение этих полиэфиров с соответствующими полиэфирами терефталевой кислоты [6] показывает, что все полученные нами полиэфиры

терефталевой кислоты имеют более высокие температуры размягчения. Так, например, температуры размягчения полиэфиров тетраметиленгликоля и терефталевой, *p*-фенилендиуксусной и транс-гексагидротерефталевой кислот составляют 222, 78 и 133° соответственно. Такое отличие полиэфиров терефталевой кислоты от полиэфиров транс-гексагидротерефталевой и *p*-фенилендиуксусной кислот, по-видимому, доказывает наличие в терефталевой кислоте сопряженной системы двойных связей ароматического ядра с карбонильной группой, увеличивающее полярность карбонильных групп, что, в свою очередь, сказывается на увеличении межцепного взаимодействия. Нарушение этой конъюгации путем гидрирования ароматического ядра или удаления ароматического ядра от карбоксила приводит к резкому изменению свойств полиэфиров: понижению температур размягчения, температур перехода в вязко-жидкое состояние, увеличению растворимости. Более высокие температуры размягчения полиэфиров транс-гексагидротерефталевой кислоты по сравнению с соответствующими полиэфирами адипиновой кислоты [7] показывают, что замена алифатической кислоты на гидроароматическую способствует повышению температуры размягчения полимера, очевидно, за счет большей жесткости полимерной цепи, содержащей гидрированные ядра, карбоксильные группы в которых находятся в пара-транс-положении.

Сопоставление друг с другом полиэфиров цис- и транс-гексагидротерефталевых кислот показывает, что полиэфиры цис-кислоты имеют более низкие температуры образования нити и стеклования. Так, например, различие в температурах стеклования у полиэфиров этиленгликоля составляет 32°: полиэфир транс-кислоты представляет собой прозрачный, несколько эластичный, почти твердый продукт, полиэфир цис-кислоты — вязкая жидкость. Отличие полиэфиров цис- и транс-кислот, несомненно, связано с изменением взаимного расположения в кислоте карбоксильных групп относительно плоскости гидроароматического ядра. Менее симметрично построенная цис-кислота образует полимер с меньшей плотностью упаковки полимерных цепей, чем более симметрично построенная транс-кислота. Это вызывает у полимеров уменьшение температур размягчения, увеличение растворимости, более легкую способность к образованию аморфной структуры.

На свойства полиэфиров оказывает влияние и изменение строения гликоля. Так, например, в ряду полиэфиров *p*-фенилендиуксусной кислоты мы имеем картину, аналогичную полиэфирам других ароматических дикарбоновых кислот, имеющих карбоксильные группы в пара-положении [6, 8]. Полиэфиры четночленных полиметиленгликолей плавятся выше полиэфиров соседних нечетночленных гликолей. Введение в молекулу гликоля боковой метильной группы простой эфирной связи сопровождается понижением температур размягчения полимера, а иногда и уничтожением его кристалличности.

Полиэфиры *p*-фенилендиуксусной и транс-гексагидротерефталевой кислот были получены поликонденсацией диметиловых эфиров кислот с гликолем в расплаве. Синтез полиэфиров цис-гексагидротерефталевой кислоты осуществлялся проведением поликонденсации в растворе толуола с последующим выделением полиэфира осаждением петролейным эфиром. Цис- и транс-гексагидротерефталевые кислоты были синтезированы гидрированием диметилтерефталата под давлением в присутствии никеля Ренея. Разделение изомеров осуществлялось по методу Батцера [4].

ВЫВОДЫ

1. Описаны полиэфиры *p*-фенилендиуксусной, цис- и транс-гексагидротерефталевых кислот и гликолей различного строения.
2. Обсужден вопрос о влиянии на свойства полиэфиров строения гликоля, цис-, транс-изомерии кислоты, удаления карбоксильной группы от ароматического ядра, замены в кислоте ароматического ядра на гидроциклическое.

Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 11. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

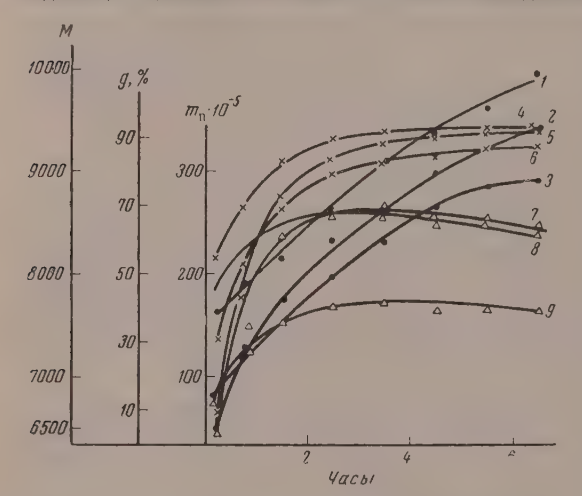
1. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 998.
2. O. B. Edgar, R. Hill, J. Pol. Sci. 8, 1 (1952).
3. H. J. Kolb, E. F. Izard, J. Appl. Phys. 20, 564 (1949).
4. H. Batzer, G. Fritz, Makromol. Chem. 14, 179 (1954).
5. H. Batzer, G. Fritz, Makromol. Chem. 11, 85 (1953).
6. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 730.
7. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и Е. С. Власова, ДАН 94, 61 (1954).
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова и В. М. Беляков, Изв. АН СССР, ОХН 1957, 737.

В. М. ХАРИТОНОВ, Т. М. ФРУНЗЕ и В. В. КОРШАК

ИЗ ОБЛАСТИ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИАМИДОВ

СООБЩЕНИЕ 2. О КИНЕТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЦЕССА ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ДИАМИНОВ С ДИКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ

Изучение кинетики поликонденсации диаминов с дикарбоновыми кислотами проводилось рядом исследователей. Так, Коршак и Рафиков [1] на примере поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметилендиамином показали, что удаление из реакционной массы выделяющейся воды дает возможность получить продукт значительно большего молекулярного веса. Кинетика реакции поликонденсации гексаметилендиамина с себациновой кислотой изучалась Челноковой, Рафиковым и Коршаком [2], которые нашли, что при температуре выше 160° реакция протекает по бимолекулярному механизму с энергией активации, равной 24 000 *кал/мол*.



Фиг. 1. Зависимость молекулярного веса (M), выхода (g) и числа молей (m_n) полигексаметиленадипинамида от продолжительности реакции при различных температурах и концентрациях исходных мономеров: *1, 4, 8* — соответственно M, g и m_n при 205° и 15%; *2, 5, 7* — „ M, g и m_n при 195° и 15%; *3, 6, 9* — „ M, g и m_n при 205° и 10%

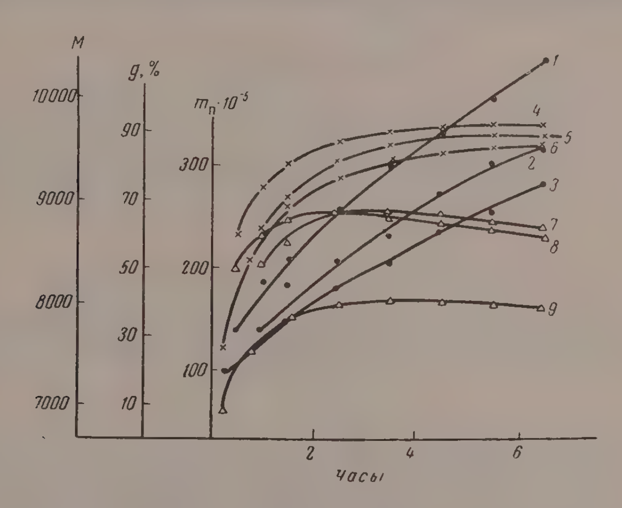
Целью нашего исследования является изучение влияния строения исходных дикарбоновых кислот на кинетические закономерности реакции полиамидирования диаминов с дикарбоновыми кислотами. Для поликонденсации применялись тщательно очищенные гексаметилендиаммонийадипинат (соль АГ) с т. пл. 192—194° и гексаметилендиаммонийазелаинат (соль АзГ) с т. пл. 150—152°. Реакция проводилась в растворе трикрезола, при концентрации исходных компонентов в реакционной среде 10 и 15% и температурах 195 и 205°, в атмосфере очищенного азота. Выделение полимера и непрореагировавшего мономера из отобранных

Кинетика реакции образования полиамидов

Продолжительность реакции в часах	Температура реакции в °C	Концентрация исходных компонентов в %	Количество образовавшегося полиамида в молях: из соли АГ	из соли АзГ	Скорость изм. количества молей полиамида в *мол.* 10^{-6} *ч*: из соли АГ	из соли АзГ	Коэфф. полимеризации полиамида из соли АГ K_I	Коэфф. полимеризации полиамида из соли АзГ K_{II}	$\frac{K_I}{K_{II}}$
0,25	195	15	44,6	—	—	—	28,9	—	—
0,75			150,9	206,7	—	—	31,4	—	—
1,5			239,6	226,9	—	—	34,2	30,4	1,13
2,5			256,7	266,4	—	—	36,9	30,7	1,20
3,5			264,3	261,8	2,3	3,6	38,1	32,3	1,18
4,5			256,2	255,5	—	—	39,8	33,8	1,18
5,5			251,2	248,8	—	—	40,8	35,0	1,16
6,5			247,6	245,9	—	—	41,7	35,6	1,17
0,25	205	15	180,0	201,9			33,8	28,7	—
0,75			221,6	234,0			34,9	30,6	—
1,5			256,3	249,8			36,0	31,4	1,15
2,5			261,0	256,9			38,3	33,1	1,16
3,5			253,8	252,6	5,5	6,0	40,2	34,7	1,16
4,5			248,7	246,9			41,3	36,0	1,15
5,5			254,5	241,8			42,5	37,2	1,14
6,5			238,9	232,8			44,0	38,8	1,14

проб производилось осаждением, для чего к ним добавлялось 30-кратное весовое количество кипящего бензола [3, 4]. Выпавший осадок отфильтровывался и тщательно промывался бензолом. Удаление мономера из осадка производилось водной экстракцией при комнатной температуре. Оставшийся полиамид подвергался исследованию. Полученные результаты приведены в таблице и на фиг. 1 и 2.

Выход полиамида, как в случае поликонденсации соли АГ, так и соли АзГ, в процессе реакции непрерывно возрастает (фиг. 2). Рост выхода полиамида сопровождается непрерывным возрастанием его среднего молекулярного веса. При этом в начальной стадии процесса одновременно наблюдается быстрый рост числа молей образовавшегося полиамида, что указывает на преобладание механизма роста макроцепей за счет мономеров. По мере исчерпания в реакционной среде исходных мономеров характер роста макромолекул меняется, наступает момент, когда начинает преобладать реакция конденсации уже образовавшихся полимерных молекул. Этот момент характеризуется умень-



Фиг. 2. Зависимость молекулярного веса (M), выхода (g) и числа молей (m_n) полигексаметиленазелаинамида от продолжительности реакции:
1, 4, 8 — соответственно M, g и m_n при 205° и 15%;
2, 5, 7 — „ M, g и m_n при 195° и 15%;
3, 6. 9 — „ M, g и m_n при 205° и 10%

шением числа молей образующегося полиамида и одновременным быстрым ростом его молекулярного веса (фиг. 1, 2). Положение максимума на кривой, показывающей изменение числа молей полиамида при поликонденсации исследуемых мономеров (соли АГ и АзГ), не зависит от их строения и определяется степенью завершенности процесса и молекулярным весом. Вместе с тем положение максимума зависит от концентрации исходных мономеров.

Скорость роста макромолекул за счет их конденсации, наблюдаемая на конечной стадии реакции, находится в прямой зависимости от условия проведения процесса. Повышение начальной концентрации мономеров и температуры реакции увеличивает возможность конденсации макромолекул друг с другом (фиг. 1, 2). Так, при достижении максимального числа молей полиамида (при поликонденсации соли АГ и соли АзГ при 195 и 205° и начальной концентрации 15%) скорость конденсации макромолекул будет тем больше, чем больше температура процесса (фиг. 1, 2). При этом скорость роста молекулярного веса за счет конденсации макромолекул на этой стадии реакции не зависит от природы полиамида. Из таблицы видно, что скорость уменьшения количества полимерных молекул (после 2,5 *ч* реакции) для обоих исследуемых полиамидов примерно одинакова.

При поликонденсации процесс роста цепи макромолекул полиамида происходит двумя путями: 1 — непосредственным присоединением остатков мономеров к растущим макромолекулам; 2 — конденсацией самих макромолекул. Строение исходных компонентов не оказывает существенного влияния на скорость роста цепей полиамида. Реакции в обоих случаях подчиняются закономерностям второго порядка и имеют энергии активации, равные 16 800 *кал/мол* в случае гексаметилендиаммонийадипината и 20 900 *кал/мол* — для гексаметилендиаммонийазелаината.

ВЫВОДЫ

1. На основании исследования реакции поликонденсации гексаметилендиаммонийадипината и гексаметилендиаммонийазелаината показано, что скорость процесса образования полиамида и роста его молекулярного веса имеют одинаковый характер для обоих продуктов при одинаковой температуре и концентрации реагентов.

2. Найдено, что поликонденсация солей гексаметилендиамина с дикарбоновыми кислотами протекает как реакция второго порядка. Определена энергия активации этого процесса.

Всесоюзный научно-исследовательский институт искусственного волокна и Институт элементоорганических соединений Академии наук СССР

Поступило 17. IV. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и С. Р. Рафиков, ЖОХ 14, 983 (1944).
2. Г. Н. Челнокова, С. Р. Рафиков и В. В. Коршак, ДАН 64, 353 (1949).
3. Т. М. Фрунзе, Диссертация, Институт органической химии АН СССР, 1952.
4. Е. А. Меос, Диссертация, Ленинградский текстильный институт, 1953.

А. Д. ПЕТРОВ, О. М. НЕФЕДОВ и Ю. Н. ОГИБИН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-МАГНИЙХЛОР-2-МЕТИЛ-2-ФЕНИЛПРОПАНА [(МАГНИЙХЛОР-ТРЕТ. БУТИЛ) БЕНЗОЛА] С ХЛОРИСТЫМИ АЛЛИЛОМ И МЕТАЛЛИЛОМ

Синтез трет. алкилбензолов проводится главным образом по реакции Фриделя — Крафтса [1]. Но использование в качестве катализатора реакции хлористого алюминия не гарантирует чистоты получаемых углеводородов. В самом деле, недавно, например, Хастон [2] показал, что при алкилировании бензола метилэтил-втор. бутилкарбинолом в присутствии $AlCl_3$ образуется смесь шести (!) различных изомерных трет. октилбензолов. Поэтому в настоящем исследовании мы предприняли попытку синтеза разветвленных гептил- и октилбензолов по реакции Гриньяра, исходя из 1-хлор-2-метил-2-фенилпропана [(хлор-трет. бутил)бензола]. Известно, что н.октилбензол и н. гептилциклогексан имеют температуры застывания соответственно — 45 [3] и — 41° [4]. Представлялось интересным выяснить температуры застывания изомерных им углеводородов с разветвленными алкильными цепями.

Гриньяров реагент из 1-хлор-2-метил-2-фенилпропана — структурного аналога неопентилхлорида (фенилированного изобутилхлорида) — получен недавно, причем была установлена и способность его конденсироваться с карбонильными соединениями (энантовым альдегидом) [5]. Поведение этого гриньярова реагента в реакции Гриньяра—Вюрца еще не было изучено. Нами было установлено, что (магнийхлор-трет. бутил)-бензол не способен конденсироваться с предельными галоидалкилами (хлористый и бромистый изобутил), но с высокими выходами (50—70%) конденсируется с β-алкенилгалогенидами (хлористые аллил и изобутенил). Полученные алкенилбензолы гидрированием над Ni-Ренея были превращены в соответствующие трет. алкилбензолы (50 *атм*, ~ 20°, 10—12 *ч*) и алкилциклогексаны (начальное давление водорода 120—140 *атм*, 180—200°, 10—12 *ч*). Во всех опытах имела место также частичная конденсация исходного (хлор-трет. бутил) бензола под действием магния в 2,5-диметил-2,5-дифенилгексан (выход 5—7%), который был прогидрирован в соответствующий дициклогексилалкан. Для полученных углеводородов была определена кинематическая вязкость, причем оказалось, что алкилциклогексаны обладают ~ в 1,5 раза большими вязкостями, нежели соответствующие им углеводороды бензольного рода. Свойства синтезированных углеводородов приведены в таблице (стр. 1003).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1-Хлор-2-метил-2-фенилпропан был приготовлен алкилированием бензола хлористым металлилом (т. кип. 71—72°; n_D^{20} 1,4269; d_4^{20} 0,9228) в присутствии концентрированной H_2SO_4; выход 75—80%; т. кип. 81—82° (6 *мм*), 110° (20 *мм*); n_D^{20} 1,5238; d_4^{20} 1,0420. Литературные данные: т. кип. 97—98° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5250 [6].

Взаимодействие 1-хлор-2-метил-2-фенилпропана с изобутилгалогенидами. К 1-магнийхлор-2-метил-2-фенилпропану, полученному с 88%-ным выходом из 84,3 *г* (0,5 *мол*)

Таблица

Свойства синтезированных углеводородов

Наименование углеводородов	Состав углеводородов	Т. кип. в °С (*p* мм рт. ст.)	Т. заст. в °С	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*		Кинематическая вязкость ν в *ccm*			Элементарный анализ			
											найдено в %		вычислено в %	
						найдено	вычислено	20°	50°	100°	C	H	C	H
5-Метил-5-фенилгексен-1	$C_{13}H_{18}$	71 (3)	—	1,5043	0,8848	58,35	58,25	—	—	—	89,56 89,60	10,55 10,48	89,59	10,41
2,5-Диметил-5-фенилгексен-1	$C_{14}H_{20}$	99 (7)	—	1,5074	0,8874	63,19	62,84	—	-	—	89,36 89,26	10,75 10,78	89,29	10,71
2-Метил-2-фенилгексан	$C_{13}H_{20}$	70 (3)	—89 (стекло)	1,4906	0,8675	58,82	58,67	2,38	1,38	0,77	88,59 88,75	11,45 11,38	88,56	11,44
2,5-Диметил-2-фенилгексан	$C_{14}H_{22}$	78 (3)	—74 (стекло)	1,4885	0,8653	63,42	63,35	3,32	1,74	0,96	88,15 88,24	11,58 11,76	88,35	11,65
2-Метил-2-циклогексилгексан	$C_{13}H_{26}$	90,5 (6)	—87 (стекло)	1,4582	0,8330	59,75	59,79	3,56	1,90	0,99	85,44 85,60	14,59 14,50	85,63	14,37
2,5-Диметил-2-циклогексилгексан	$C_{14}H_{28}$	85,5 (3,5)	—83 (стекло)	1,4634	0,8446	64,08	64,47	5,10	2,52	1,23	85,62 85,80	14,30 14,33	85,63	14,37
2,5-Диметил-2,5-дифенилгексан	$C_{20}H_{26}$	—	т. пл. +62° (кр., из сп.)	—	—	—	—	—	5,03 (75°)	2,96	90,25 90,25	9,89 9,91	90,16	9,84
2,5-Диметил-2,5-дициклогексилгексан	$C_{20}H_{38}$	—	т. пл. +83° (кр., из сп.)	—	—	—	—	—	—	5,00	86,41 86,35	13,85 13,80	86,25	13,75

1-хлор-2-метил-2-фенилпропана и 15,8 *г* (0,65 *г-ат*) магния в 200 *мл* эфира, приливали в течение 4 *ч* 139 *г* (1,5 *мол*) хлористого изобутила в 150 *мл* эфира. Реакционную смесь перемешивали 20 *ч* при температуре кипения эфира, затем разлагали 10%-ной HCl и обрабатывали обычным образом. Из продуктов реакции было выделено после трехчасового кипячения над металлическим натрием 53 *г* (80%) трет. бутилбензола; т. кип. 163—166° (749 *мм*); n_4^{20} 1,4928. Литературные данные: т. кип. 169,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4926; d_4^{20} 0,8666 [7].

Обработкой гриньярова реагента из 67,2 *г* (0,4 *мол*) (хлор-трет. бутил) бензола и 12,2 *г* (0,5 *г-ат*) магния в 300 *мл* эфира раствором 110 *г* (0,8 *мол*) бромистого изобутила в 150 *мл* эфира (3 *ч*) с последующим перемешиванием смеси (35°, 9 *ч*) были получены также лишь 2,5-диметил-2,5-дифенилгексан и трет. бутилбензол; выход 45 *г* (84%); т. кип. 68—71° (30 *мм*); n_D^{20} 1,4919; d_4^{20} 0,8658.

Взаимодействие 1-хлор-2-метил-2-фенилпропана с хлористыми аллилом и металлилом. К 12,2 *г* (0,5 *г-ат*) магния в 150 *мл* эфира был прибавлен в течение 2,5 *ч* раствор 67,2*г* (0,4 *мол*)(хлор-трет. бутил) бензола в 150 *мл* эфира. После одночасового перемешивания было добавлено в течение 1,5 *ч* 76,5 *г* (1,0 *мол*) хлористого аллила (т. кип. 44—45°; n_D^{20} 1,4153) в 150 *мл* эфира, после чего реакционная смесь перемешивалась еще 8 *ч* при кипении эфира. После обычной обработки эфир был отогнан, а остаток фракционировался сначала на колонке эффективностью в 15 теоретических тарелок под атмосферным давлением (до 200°), а затем в вакууме. Было выделено 7 *г* диаллила, 18 *г* трет. бутилбензола, а также 50 *г* фракции с т. кип. 102—106° (10 *мм*); n_D^{20} 1,5050; d_4^{20} 0,8930; кипячением данной фракции над натрием (4 *ч*) был получен чистый 5-метил-5-фенилгексен-1; выход 48,5 *г* (70%).

Подобным образом обработкой гриньярова реагента, приготовленного из 87 *г* (0,52 *мол*) 1-хлор-2-метил-2-фенилпропана и 14,6 *г* (0,6 *г-ат*) магния в 300 *мл* эфира, раствором 90,5 *г* (1,0 *мол*) хлористого металлила в 150 *мл* эфира в течение 1 *ч* с последующим перемешиванием (35°, 12 *ч*) был синтезирован 2,5-диметил-5-фенилгексен-1; выход 50,5 *г* (51%), очищен кипячением над натрием (4 *ч*) с последующей фракционировкой. Кроме того, из продуктов реакции были выделены диизобутенил (12 *г*), трет. бутилбензол (20 *г*) и 2,5-диметил-2,5-дифенилгексан (3,2 *г*).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что 1-магнийхлор-2-метил-2-фенилпропан не взаимодействует с изобутилгалогенидами, но с высокими выходами соответственных углеводородов (70 и 51%) конденсируется с аллил- и металлилхлоридами.

2. Температуры застывания синтезированных разветвленных алкилбензолов и алкилциклогексанов колебались в пределах —70 ÷ —90° и оказались ниже температур застывания изомерных им углеводородов с нормальной парафиновой цепью на 30—45°.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева
и Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
3. V. 1957

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Schreiner, J. prakt. Chem. 82, 292 (1910); O. Halse, J. prakt. Chem. 89, 451 (1914); R. Huston и сотр., J. Org. Chem. 3, 251, 351 (1938); 6, 252 (1941); 11, 657 (1946); 13, 63 (1948), 18, 620 (1953).
2 R. Huston и сотр., J. Am. Chem. Soc. 70, 1090 (1948).
3. R. Paquette, E. Lingafelter, H. Tartar, J. Am. Chem. Soc. 65, 686 (1943).
4. A. Schmidt, A. Grosser, Ber. 73, 930 (1940).
5. V. Weinmayr, Ам. пат. 2467170; C. A. 43, 6232 (1949).
6. В. Смит мл. и Д. Селлас, Синтезы орг. препаратов, сб. 4, М., ИЛ, 1953, стр. 526.
7. S. Birch, R. Dean, F. Fidler, R. Lowry, J. Am. Chem. Soc. 71, 1361 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1957, № 8

ПИСЬМА РЕДАКТОРУ

СИНТЕЗ РАЦЕМАТА САРКОМИЦИНА

Глубокоуважаемый редактор!

Недавно нами был синтезирован изомер противоопухолевого антибиотика саркомицина — 4-метиленциклопентанон-3-карбоновая кислота. В настоящее время нами осуществлен синтез рацемата самого саркомицина (IV; X = O), который, вследствие его неустойчивости, получен в виде семикарбазона.

$$CH_3 - \underline{CHC(COOEt)_2(CH_2)_2C} = X \text{ (I)} \rightarrow CH_2 = \underline{CC(COOEt)_2(CH_2)_2C} = X \text{ (II)} \rightarrow$$

$$\rightarrow YCH_2 - \underline{CHC(Z)(Z')(CH_2)_2C} = X \text{ (III)} \rightarrow CH_2 = \underline{CCH(COOH)(CH_2)_2C} = X \text{ (IV)}.$$

Исходное соединение (I) ($X = NNHCONH_2$) (т. пл. 195—196°; найдено %: C 52,52; H 6,70; N 14,14), действием Br_2 и затем Et_3N (15—20°) превращено в соединение (II) ($X = NNHCONH_2$) (т. разл. 207—209°; найдено %: C 52,45; H 6,38; N 14,02), которое с Me_2NH (25°, 100 *ч*) образует амин (III) ($X = NNHCONH_2$; $Y = Me_2N$; $Z = Z' = COOEt$) (т. пл. 160—161°; найдено %: C 52,70; H 7,74; N 16,48), омыляющийся $Ba(OH)_2$ (25°, 36 *ч*) до кислоты (III) ($X = NNHCONH_2$; $Y = Me_2N$; $Z = Z' = COOH$) (разл. выше 200°; найдено для моногидрата %: C 43,42; H 6,63; N 18,40). Последняя превращена (хинолин, 120°, 1 *ч*) в кислоту (III) ($X = NNHCONH_2$; $Y = Me_2N$; $Z = H$; $Z' = COOH$) (разл. выше 200°; найдено %: C 49,39; H 7,94; N 22,83), затем (CH_2N_2) в эфир (III) ($X = NNHCONH_2$; $Y = Me_2N$; $Z = H$; $Z' = COOMe$) (разл. выше 200°; найдено %: C 51,35; H 7,75) и далее (MeJ, 50°, 20 *мин*) в йодметилат (III) ($X = NNHCONH_2$; $Y = Me_3\overset{+}{N}\overset{-}{J}$; $Z = H$; $Z' = COOMe$) (т. разл. 187—188°), дающий пикрат (т пл. 160—161°; найдено %: C 42,81; H 4,56) и омыляющийся (10% Na_2CO_3, 15 *мин*, 60°, затем HJ) до кислоты (III) $X = NNHCONH_2$; $Y = Me_3\overset{+}{N}\overset{-}{J}$; $Z = H$; $Z' = COOH$) (т. разл. 176—178°; найдено %: C 34,20; H 5,72). После нагревания этой кислоты с 1 *N*. NaOH (2,35 *мол*, 4 *мин*, 95°) и подкисления выпадает семикарбазон рацемата саркомицина (IV) ($X = NNHCONH_2$) в смеси с семикарбазоном изомерной 2-метилциклопентен-1-он-3-карбоновой кислоты. Вещество постепенно разлагается выше 200°; присоединяет 1 *мол* Br_2 в AcOH; найдено %: C 48,87; H 6,02; семициклическое положение двойной связи доказано озонолизом.

М. М. Шемякин
Г. А. Равдель,
Е. С. Чаман, Ю. Б. Швецов и
Е. И. Виноградова

Институт биологической и медицинской химии
Академии медицинских наук СССР

Поступило
9 VII 1957

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1957, № 8

ХРОНИКА

ОБЩЕЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АН СССР 22 ЯНВАРЯ 1957 г.

На общем собрании Отделения химических наук АН СССР, состоявшемся 22 января 1957 г. под председательством академика А. П. Виноградова, были произведены выборы академика-секретаря Отделения и членов Бюро. Академиком-секретарем избран академик Н. Н. Семенов. В состав Бюро избраны академики: Б. А. Арбузов, А. П. Виноградов, С. И. Вольфкович, М. М. Дубинин, В. Н. Кондратьев, А. Н. Теренин и А. Н. Фрумкин, члены-корр. АН СССР Н. М. Жаворонков и М. М. Шемякин.

Общее собрание выразило благодарность академику М. М. Дубинину за многолетнюю плодотворную работу на посту академика-секретаря Отделения.

26 апреля 1957 г. на общем собрании Отделения заместителями академика-секретаря были избраны академик А. П. Виноградов (первый заместитель), члены-корр. АН СССР Н. М. Жаворонков и М. М. Шемякин.

* * *

25—26 апреля 1957 г. под председательством академика Н. Н. Семенова состоялось очередное общее собрание Отделения химических наук АН СССР.

Член-корр. АН СССР К. А. Кочешков (соавтор В. П. Глушкова) выступил с докладом на тему: «Исследования в области металлирования (таллирования) органических соединений». Докладчик указал, что одним из основных методов синтеза некоторых металлоорганических соединений является непосредственное замещение водорода на металл или MeX (где Me — металл, X — кислотный остаток). Таким образом, осуществляется «меркурирование», «аурирование», «литирование» и т. д. Область реакции «таллирования» до сего времени оставалась почти неисследованной. Описанная кратко Гильманом (США) реакция прямого введения таллия (при действии треххлористого таллия) в дибензофуран за истекшие с того времени 15 лет не получила дальнейшего развития вследствие низких выходов, жестких условий, вероятных вторичных реакций.

Докладчик сообщил, что в результате проведенных им исследований реакция «таллирования» органических соединений различных классов при помощи солей органических кислот трехвалентного таллия может найти теперь широкое применение. При этом К. А. Кочешков отметил, что по ряду основных данных, а именно по типу получаемых соединений, по ориентации и по легкости протекания реакции,— таллирование в принятых условиях отличается от данных американских авторов. При таллировании дибензофурана получение соединений типа $ArTlX_2$, а не Ar_2TlX, по Гильману, доказывалось путем превращения в производное монохлоруксусной кислоты. Ориентация в пара-положение к атому кислорода в дибензофуране подтверждалась превращением в соответствующий йодид и далее — в монокарбоновую кислоту. Таллирование шло при 100° с выходом 50% вместо 9% выхода (при 165°) по американским данным. Бензол таллируется при 100° (18 *ч*) практически количественно при помощи триизобутирата таллия. Несмотря на избыток бензола, всегда наблюдалось образование соединений типа $ArTlX_2$. В специально поставленных опытах в более жестких условиях ни разу не констатировалось, в отличие от полимеркурирования, политаллирование.

Толуол таллируется (1 *ч* при 100°; выход 50%), в основном, в пара-положение. Нафталин таллируется (1 *ч* при 110°; выход 50%) в α-положение. Успешно вводится таллий в эфиры фенола и в эфиры полифенолов. Чрезвычайно легко таллируется тиофен (альфа-положение: 5 *мин*, выход 88%). В отличие от этого фуран подвергается со стороны солей трехвалентного таллия окислительному воздействию. Докладчик сообщил, что, располагая солями трехвалентного таллия различных органических кислот, было исследовано их поведение в различных реакциях, в частности в отношении непредельных соединений (циклогексен).

В прениях по докладу выступили: академик А. Н. Несмеянов, члены-корр. АН СССР В. И. Спицын, А. Ф. Капустинский и С. З. Рогинский.

Доклад на тему: «О поверхностных явлениях в тройных металлических системах» сделал доктор химических наук В. К. Семенченко (соавторы П. П. Пугачевич и

В. Б. Лазарев). Докладчик сообщил, что работы по изучению поверхностного натяжения жидких металлических и солевых растворов позволили установить параллелизм между этим свойством и микроструктурой, микротвердостью, рекристаллизацией, полиморфными переходами кристаллического агрегата, возникающего из расплава. Однако все полученные результаты относились к двойным системам. Между тем большинство технически важных сплавов является трех- и более компонентными системами, что указывает на необходимость исследования таких систем.

Разрабатываемая докладчиком молекулярная теория поверхностных явлений в растворах применима и к многокомпонентным системам. Исследование поверхностного натяжения тройных систем — растворов электролитов в диэлектриках — позволило обнаружить явления концентрационной и температурной буферности, объясняемые молекулярной теорией поверхностных явлений.

Для выяснения вопроса о тождественности поверхностных явлений в тройных металлических и диэлектрических системах было изучено поверхностное натяжение систем Cd — Hg — K и Cd — Hg — Ca, где Cd — поверхностно-неактивен на ртути, а K и Ca — поверхностно-активны. В этом случае, сказал докладчик, могут быть сделаны более общие выводы, так как многокомпонентную систему можно рассматривать как «обобщенную» тройную. Исследование поверхностного натяжения этих систем проводилось в комбинированном приборе П. П. Пугачевича. Всего было исследовано при 22° 266 амальгам различных концентраций с содержанием Cd от 0 до 7,13 ат.%, K — от 0 до 0,6 ат.%, Ca от 0 до 0,36 ат.% В результате исследования обнаружено наличие в обеих системах концентрационной буферности, причем величина буферного поверхностного натяжения практически одинакова в обеих системах, а буферная концентрация для Ca значительно меньше, чем для K. Было найдено, что адсорбция поверхностно-активного металла увеличивается при увеличении концентрации поверхностно-неактивного металла, а максимум адсорбции имеет тенденцию сдвигаться в сторону меньших концентраций, как и следует из молекулярной теории поверхностных явлений. Сравнение результатов, полученных при исследовании поверхностного натяжения амальгам Cd — K и Cd — Cs с результатами исследования поверхностного натяжения тройных систем — растворов электролитов в диэлектрических жидкостях, сказал в заключение докладчик, указывает на общность характера процессов адсорбции в различных классах растворов.

В прениях по докладу выступили: академик А. Н. Фрумкин, доктора химических наук А. В. Киселев, С. З. Макаров и В. И. Михеева.

Доклад на тему: «О некоторых реакциях в жидком аммиаке под давлением кислорода» сделал доктор химических наук В. Г. Тронев (соавторы В. Н. Чулков и А. Л. Хренова). Докладчик сообщил, что проведение химических реакций при повышенном давлении газов (кислорода, аммиака, водорода и др.) в последние годы нашло промышленное применение при комплексном извлечении металлов из сульфидных концентратов. Однако химизм процессов в системах сульфид — аммиак — вода — кислород в условиях повышенного давления изучен недостаточно, а реакции подобного типа в безводном аммиаке вообще не исследовались.

Опыты по окислению серы в жидком аммиаке при повышенном давлении кислорода были поставлены докладчиком с целью выделения индивидуальных продуктов, получающихся при отсутствии воды; при этом проводилось сравнение с изученными реакциями в водно-аммиачной среде. В. Г. Тронев отметил, что при обычных условиях температуры и давления ни сера, ни сульфиды, ни аммиак, взятые в отдельности, не реагируют с кислородом, но при совместном их присутствии под давлением окисление начинается при обычной температуре с выделением тепла и протекает со значительной скоростью, вероятно, за счет образования радикалов и цепного механизма. Полученное при окислении серы сульфоазотистое соединение с соотношением $S : N : O = 4 : 5 : 8$, хорошо растворимое в воде, содержит $\sim 21\%$ азота в аминоформе с примесью нитратов. Образование нитратов при окислении жидкого аммиака кислородом под давлением наблюдается также в присутствии металлического порошкообразного серебра, которое при этом переходит в аминонитрат серебра при температуре 50–100°. Аналогичные реакции имеют место в присутствии селена, теллура, германия и др. Докладчик указал, что изучение состава, строения и физико-химических свойств соединений, получающихся в жидком аммиаке под давлением кислорода, целесообразно продолжить в целях выяснения химизма указанных реакций и выявления возможностей их практического использования.

В прениях по докладу выступили академик С. И. Вольфкович и академик Н. Н. Семенов.

В докладе на тему: «Некоторые вопросы конформации органических соединений» академик Б. А. Арбузов сообщил, что последние годы характеризуются значительными успехами в изучении пространственной струкуры органических соединений, особенно тех из них, которые обладают циклическим строением; он отметил, что обычно пространственное расположение отдельных групп у молекул тетраэдрического или пирамидального типа рассматривается у простых органических соединений, между тем вопрос о том, как располагаются в пространстве углеродные цепи, содержащие несколько углеродов, стоящие у центрального атома, изучался и обсуждался крайне недостаточно.

Изучение эфиров кислот фосфора, бора, кремния и др., произведенное в Инсти-

туте им. А. М. Бутлерова при Казанском университете методом парахоров и вискозиметрии, привело к заключению об определенном расположении алкоксильных цепей в пространстве. Определение дипольных моментов соединений указанного типа дало хорошее совпадение найденных величин M с вычисленным значением для полного свободного вращения нерегулярных групп. Расчеты, однако, показали, что в большинстве изученных соединений полное свободное вращение нерегулярных групп вряд ли возможно по стерическим причинам. На основании большого экспериментального материала докладчиком сделано заключение о том, что совпадение экспериментальных значений M с вычисленными по формулам для полного свободного вращения не доказывает наличия полного свободного вращения регулярных и нерегулярных групп, и вопрос этот требует пересмотра. Следует считать, сказал докладчик, наиболее вероятным синхронизированное колебательное или вращательное движение алкильных или алкоксильных цепей, стоящих у центрального атома.

В докладе были рассмотрены данные о конформации производных пентаэритрита и близких к нему продуктов. Б. А. Арбузов сообщил, что расположение и степень разветвления углеводородных цепей могут оказывать большое влияние на физические и некоторые химические свойства соединений. Это было иллюстрировано примерами алкоксидов и некоторых аминов. На примере изучения циклических эфиров фосфористой, сернистой и других кислот методом дипольных моментов докладчиком показана конформация пяти- и шестичленных колец в этих типах соединений. На основании рассмотрения парахоров некоторых кольчатых соединений сделано предположение об их конформации с потенциальными пяти- и шестичленными кольцами. В заключение Б. А. Арбузов указал, что дальнейшая разработка многих важных вопросов расположения в пространстве и движения отдельных групп внутри органических молекул требует совместной работы химиков-органиков, физико-химиков, физиков и математиков.

В прениях по докладу выступили: член-корр. АН СССР Я. К. Сыркин, член-корр. АН СССР Б. В. Некрасов, проф. Г. В. Челинцев, доктор физ.-мат. наук А. И. Китайгородский, член-корр. АН СССР С. Н. Данилов, доктор хим. наук Я. Л. Гольдфарб.

О применении метода электронного парамагнитного резонанса для решения некоторых химических вопросов сделал доклад д-р хим. наук В. В. Воеводский.

Этот метод, открытый и разработанный в 1944 г. Е. К. Завойским в Казани, позволяет в определенных условиях исследовать поведение частиц с неспаренными электронами. По частоте линии парамагнитного поглощения, по ее форме и ширине могут быть сделаны некоторые заключения о свойствах парамагнитной частицы. Площадь линии поглощения может служить мерой концентрации такого рода частиц. При наличии в сфере влияния неспаренного электрона атомов с отличными от нуля ядерными моментами линия поглощения претерпевает сверхтонкое расщепление. По числу компонентов и по их относительной интенсивности можно непосредственно судить о распределении свободной электронной плотности между различными атомами парамагнитной частицы. Прибор состоит из электромагнита ($H = 3000$ гаусс), генератора сантиметровых волн, волноводов, резонатора и детектирующего устройства. Измеряется высокочастотная мощность, расходуемая на переориентацию спинового магнитного момента свободного электрона, взаимодействующего с постоянным полем H.

Метод электронного парамагнитного резонанса был применен докладчиком для исследования строения некоторых парамагнитных частиц в твердой и в жидкой фазе и для исследования изменения концентрации свободных радикалов в ходе химических процессов. Были исследованы соединения: $(C_6H_6)_2CrJ$ (1) $(C_6H_5—C_6H_5)_2\ CrJ$ (2) и $(C_6H_5—C_6H_5)_2(CrOC_6H_5$ (3), синтезированные в Горьковском государственном университете в лаборатории проф. Г. А. Разуваева. Все они дают интенсивное поглощение, соответствующее одному неспаренному электрону. В случае бисдифенилов обращает на себя внимание,— сказал докладчик,— состоящая, по-видимому, из 9 компонент сверхтонкая структура линии поглощения в растворе. Это указывает на то, что свободный электрон способен взаимодействовать с водородами аддендов, поскольку водороды являются единственными атомами в молекуле, обладающими ядерными моментами.

Метод электронного парамагнитного резонанса,— сказал В. В. Воеводский,— открывает новые перспективы для точного количественного измерения нарушений, возникающих в твердых телах под воздействием ионизирующего излучения. Так, докладчиком были впервые исследованы этим методом изменения, происходящие в кварце под влиянием гамма- и рентгеновских лучей. Установлено, что возникающие при таком воздействии в плавленом кварце парамагнитные дефекты образуются в результате захвата электронов и дырок, получающихся при ионизации, непарамагнитными дефектами кварца. Одним из преимуществ метода является возможность следить за изменением концентрации свободных радикалов в ходе быстрых химических процессов. В этом направлении работы велись на двух объектах. Проводилось исследование кинетики адсорбции кислорода и окиси азота на различных углях. Адсорбция измерялась по уменьшению числа свободных валентностей на поверхности угля. Результаты по измерению скорости адсорбции, времени десорбции и равновесной адсорбции хорошо согласуются между собой, что позволяет провести раздельные определения констант скоростей процессов адсорбции и десорбции. Таким же способом проводится изучение взаимодействия окиси азота с кислородом на поверхности угля.

Вторым быстрым процессом, исследованным на приборе, разработанном докладчиком, была реакция между трифенилхлорметилом и литийэтилом. Было зафиксировано образование больших концентраций радикалов трифенилметила на начальных стадиях процесса и постепенный спад этой концентрации до равновесного значения.

В прениях по докладу выступили член-корр. АН СССР С. З. Рогинский и академик М. М. Дубинин.

Доклад кандидата физ.-мат. наук В. Л. Тальрозе был посвящен вопросу о перезарядке как методе получения одно- и малолинейчатых масс-спектров.

Докладчик указал, что с применением электронного удара как метода получения ионов в современном масс-спектрометрическом анализе газовых смесей связана и главная принципиальная трудность этого анализа. При бомбардировке молекул электронами с обычно применяемой энергией в несколько десятков электрон-вольт, наряду с молекулярным ионом, получаются в большом количестве ионы-осколки, и поэтому масс-спектр оказывается многолинейчатым. В результате оказывается затрудненным решение ряда аналитических задач, например определение малых примесей непредельных углеводородов к предельным, анализ полидейтерированных углеводородов и, особенно, определение малых концентраций свободных радикалов в газовых химических реакциях. Докладчик сообщил, что им предложено использовать для получения однолинейчатых или малолинейчатых масс-спектров вместо электронного удара метод перезарядки ионов с энергией в несколько десятков или сотен электрон-вольт на молекулах анализируемой смеси.

В. Л. Тальрозе привел описание опытов, в которых углеводороды подвергались ионизации таким методом. Бомбардирующие ионы получались электронной бомбардировкой в специальной ионной пушке и затем направлялись в перезарядную камеру, служившую ионным источником масс-спектрометра. Найдено, например, что при бомбардировке ионами сероуглерода чувствительность масс-спектрометра к пропилену по крайней мере в 25 раз больше, чем чувствительность к пропану. Это существенно не только для анализа углеводородных смесей, но и для определения такого свободного радикала, как CH_3, потенциал ионизации которого близок к потенциалу ионизации C_3H_6. Перезарядка на сложных молекулах, по сообщению докладчика, не носит резко выраженного резонансного характера, что имеет особое значение для применения метода.

В прениях по докладу выступили академик Н. Н. Семенов и доктор химических наук В. В. Воеводский.

CONTENTS

СОДЕРЖАНИЕ

Цена 10 руб 50 коп.